

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-224660

(43)Date of publication of application : 17.08.1999

(51)Int.Cl.

H01M 2/12
H01M 10/04
H01M 10/40

(21)Application number : 10-165213

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 12.06.1998

(72)Inventor : NEMOTO HIROSHI
KUROKAWA TERUHISA
KITO MASANOBU

(30)Priority

Priority number : 09202963
09331537

Priority date : 29.07.1997
02.12.1997

Priority country : JP

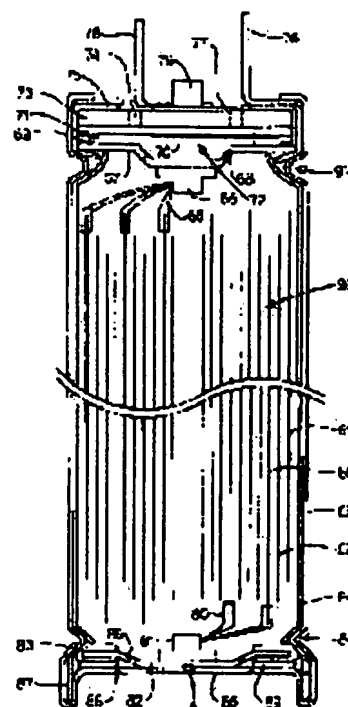
JP

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery that is easy to make, has small battery internal resistance and excellent in operational safety.

SOLUTION: This is a lithium secondary battery in which an internal electrode body 90 composed by winding a positive electrode plate 60 and a negative electrode plate 61 in a manner not to bring them into contact with each other by interposing a separator 62 formed from a porous polymer is received in a battery case 63 and which uses an organic electrolyte. A pressure releasing mechanism is formed at each of both ends of the battery case 63 in the winding axis direction of the internal electrode body 90. It is preferable that the battery case has a column-like shape.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-224660

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int. Cl.⁶
H 0 1 M 2/12
10/04
10/40

識別記号

1 0 1

F I

H 0 1 M 2/12

10/04

10/40

1 0 1

W

Z

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-165213

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月12日

(31) 優先権主張番号 特願平9-202963

(32) 優先日 平 9 (1997) 7月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-331537

(32) 優先日 平 9 (1997) 12月 2 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市中瑞穂区須田町 2 番56号

(72) 発明者 根本 宏

愛知県名古屋市中瑞穂区須田町 2 番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 黒川 輝久

愛知県名古屋市中瑞穂区須田町 2 番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 鬼頭 賢信

愛知県名古屋市中瑞穂区須田町 2 番56号 日

本碍子株式会社内

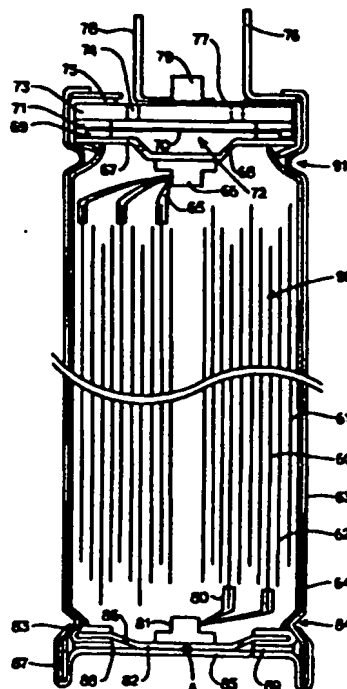
(74) 代理人 弁理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 作製が容易であり、電池の内部抵抗が小さく、作動安全性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極板60と負極板61とを、多孔性ポリマーからなるセパレータ62を介して互いに接触しないように捲回してなる内部電極体90を電池ケース63に收容し、有機電解液を用いたリチウム二次電池である。内部電極体90の捲回軸方向の電池ケース63両端部のそれぞれに圧力解放機構を設けた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極板と負極板とを、多孔性ポリマーからなるセパレータを介して互いに接触しないように捲回してなる内部電極体を電池ケースに収容し、有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、

当該内部電極体の捲回軸方向の当該電池ケース両端部のそれぞれに圧力解放機構が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 当該電池ケースが柱状であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 当該圧力解放機構が、当該電池ケースの各端部において、1箇所もしくは2箇所以上設けられていることを特徴とする請求項1または2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 正極板と負極板とを、多孔性ポリマーからなるセパレータを介して互いに接触しないように積層してなる内部電極体を電池ケースに収容し、有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、

当該正極板と当該負極板の平板面に垂直な当該電池ケース側面に、少なくとも2箇所以上の圧力解放機構が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項5】 当該圧力解放機構が、当該電池ケースの少なくとも一対の対向する2側面の各側面に設けられていることを特徴とする請求項4記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 電池容量をC(Ah)とし、当該圧力解放機構が作動する開口部の総面積をS(cm²)としたとき、 $0.05 \leq S/C \leq 2$ の関係が成り立つことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 当該圧力解放機構の作動圧力が2～10 kg/cm²であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 設置された当該圧力解放機構のそれぞれの作動圧力の差が8 kg/cm²以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 正極板と負極板とを、多孔性ポリマーからなるセパレータを介して互いに接触しないように捲回してなる内部電極体を電池ケースに収容し、有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、

当該内部電極体の捲回軸方向に当たる当該電池ケースの一方の端部に少なくとも1箇所以上の圧力解放機構が設けられ、

当該圧力解放機構の作動する開口部の総面積をS(cm²)とし、当該リチウム電池の容量をC(Ah)としたときに、 $0.5 \leq S/C \leq 2$ の関係が成り立つことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項10】 正極板と負極板とを、多孔性ポリマーからなるセパレータを介して互いに接触しないように積

層してなる内部電極体を電池ケースに収容し、有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、

当該正極板と当該負極板の平板面に垂直な当該電池ケースの1側面もしくは互いに対向しない2側面以上の各側面に、少なくとも1箇所以上の圧力解放機構が設けられ、

当該圧力解放機構の作動する開口部の総面積をS(cm²)とし、当該リチウム電池の容量をC(Ah)としたときに、 $0.5 \leq S/C \leq 2$ の関係が成り立つことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項11】 当該圧力解放機構が、金属箔が破裂することで電池の内部圧力を外部圧力に解放するものであることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 当該圧力解放機構が、金属板に溝部が形成され、当該溝部が破裂することで電池の内部圧力を外部圧力に解放するものであることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 当該金属箔または当該金属板が、正極側に設置される場合はアルミニウムからなり、負極側に設置される場合は銅またはニッケルからなることを特徴とする請求項11または12記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 当該圧力解放機構の開口部面積が、0.1 cm²以上であることを特徴とする請求項9～13のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項15】 電池容量が5 Ah以上であることを特徴とする請求項1～14のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項16】 電気自動車またはハイブリッド電気自動車に用いられることを特徴とする請求項1～15のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、作製が容易であり、電池の内部抵抗が小さく、作動安全性に優れたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は、近年、急速に小型化が進んだ携帯型の通信機器やノート型パーソナルコンピュータ等の電子機器の電源を担う、小型でエネルギー密度の大きな充放電可能な二次電池として実用化が注目されている。さらに、国際的な地球環境の保護を背景とした、省資源化や省エネルギー化に対する関心の高まりもあって、リチウム二次電池は、自動車業界において積極的な市場導入が検討されている電気自動車用のモータ駆動用バッテリー、あるいは夜間電力の保存による電力の有効利用手段としても期待されており、これらの用途に適する大容量リチウム二次電池の早期実用化が急がれている。

【0003】 リチウム二次電池は、リチウム遷移金属

複合酸化物等を正極活物質として用い、一方、負極活物質にはハードカーボンや黒鉛といった炭素質材料を用いて、充電時には正極活物質中のリチウムイオンが、有機溶媒にリチウムイオン電解質を溶解してなる電解液を介して負極活物質へ移動して捕捉され、放電時には逆の電池反応が起こるものである。

【0004】 このようにリチウム二次電池は充放電が可能な二次電池であるが、従来のマンガン電池よりも電圧が高く、しかもエネルギー密度が大きいという特性を有するために、充放電時の異常、例えば、出力端子の短絡による過放電や充電装置の故障による急速充電あるいは過剰充電、使用人の誤使用による逆接続電位の印加などによって電池温度が上昇し、電池が破裂するといった事故を防ぐための安全機構が設けられる。

【0005】 小型電池を例にとると、図13に示されるように、正極リード線11は一端が正極板（図示せず）と接続され、他端が連通孔12を有する内部端子13と接続される。内部端子13は破裂溝14を有する圧力スイッチ板15と接点Bにより電気的に接続され、さらに、その圧力スイッチ板15はPTC素子16を介して出力端子17に接続される。また、内部端子13と圧力スイッチ板15とは、電池の内部圧力の上昇によってこれらの接点Bが剥離した場合には導通がなくなるように、絶縁体18によって隔離される構造となっている。なお、部品番号19は電池ケースを示している。

【0006】 このような安全機構を有する電池において、電池の使用状態に異常が発生して電池自体の温度上昇が起こった場合には、PTC素子16が所定の温度に達したときに、その抵抗値が急激に大きくなり、電流がほとんど流れなくなることで、電池反応が抑制され、電池温度の上昇が抑止される。

【0007】 ここで、この種のPTC素子16としては、一般的に導電性粒子とポリマーとを混合したものが用いられており、室温状態では導電性粒子が電流路を形成しているために低抵抗であるが、ある特定の温度以上ではポリマーの分子構造が変化することによって導電性粒子から形成される電流路が寸断されて絶縁体に近い程度に高抵抗となる。しかし、再び温度が下がれば、ポリマーが元の構造に復帰することで、導電性粒子による電流路が形成されて低抵抗値に戻る性質を有している。

【0008】 PTC素子16によって電流が制限されたにもかかわらず、電池の内部圧力が上昇し、圧力スイッチ板15と内部端子13との接点Bの溶接強度を上回ったときには、接点Bが剥離して完全に内部電極体と出力端子17との接続が遮断されて電池反応が起こらなくなる。しかし、それにもかかわらず電池の内部圧力が上昇した場合には、破裂溝14が破裂して電池の内部圧力を大気圧に開放する、すなわち圧力解放機構が作動する仕組みとなっている。

【0009】 このような種々の安全機構に加えて、内

部電極体の正極板と負極板とを隔離するセパレータに、軟化点の低いポリエチレン等の多孔性高分子フィルムを用いることによって、電池温度が上昇した場合には、このセパレータが軟化してフィルムに形成されていたマイクロポア（微小空孔）が潰れてリチウムイオンの移動を阻害して電池反応を抑制する安全機構が設けられる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、大容量のリチウム二次電池においても、上述した小型リチウム二次電池に装着されているような種々の安全機構を装着すべきことは必要不可欠であると考えられる。

【0011】 しかしながら、上述した導電性粒子とポリマーからなるPTC素子の室温での抵抗率は約 $1\Omega \cdot \text{cm}$ あることから、電池の内部抵抗が大きくなって出力損失を生じ、放電特性を低下させて電池寿命を短くする原因となりかねず、特に大容量電池にこのようなPTC素子を装着しようとした場合には、PTC素子の大面積化によりPTC素子内部での電流集中が起こりやすく、これにより発熱が生ずることから、大容量電池への装着が困難である。また、このようなPTC素子は一般的に高価であり、大型のものが製造されていないことから、より安価で大型電池にも対応可能な低抵抗な電流制御素子が切望されている。

【0012】 ところで、日本蓄電池工業会によれば、リチウム二次電池安全性評価基準ガイドラインの機械的試験（試用試験）として、充電容量一杯に満充電されたリチウム二次電池の電極板どうしが重なりあう面（積層面）に垂直に電極板を貫通するように釘（金属性の棒）を打ち込んで電極を内部短絡させ、異常放電電流が急激に流れた場合にも電池が破裂、発火せず、安全性が確保されるべきことが定められている（以下、このような試験を「釘差し試験」という。）。

【0013】 そこで、発明者らは、小型リチウム二次電池（電池容量1.5Ah以下）において上述の釘差し試験を行った結果、一端の電極側のみ圧力解放機構を設けたもので十分に安全性が確保されることを確認した。

【0014】 しかしながら、後述する捲回型の内部電極体を用いた円筒状の大容量リチウム二次電池において、一端には圧力解放機構を設け、他端には圧力解放機構を設けずに密閉構造として釘差し試験を行った場合、圧力解放機構を設けた電池端部では圧力解放機構が正常に作動し、破裂溝が破裂することで電池の内部圧力が大気圧に解放されて少量の電解液の蒸気の流出が確認された。これに対して、圧力解放機構を設けなかった端部は爆発を起こし、電池ケースの一部の破片や電解液の蒸気のみならず、正極板あるいは負極板の一部の材料が飛散してしまうことを確認した。

【0015】 発明者らは、この大容量のリチウム二次電池における釘差し試験結果を、短絡時の過電流が小型

電池とは比較にならないほど大きく、電池の温度上昇による電解液の気化あるいは分解が急速に進んで電池の内部圧力が上昇した結果と推測した。その一方で、1部位にしか圧力解放機構が設けられていない小型リチウム二次電池では、釘差し試験をクリアすることを考え合わせると、確実に作動する圧力解放機構の構造や設置状態は電池容量に関連があるものと考えられた。

【0016】 しかしながら、これまでに電池容量と圧力解放機構の作動する際の開口部面積との関係は明らかではなかった。すなわち、圧力解放機構の作動時の開口部面積が小さいと、内部圧力の放圧途中に目詰まりを起こして圧力解放が十分に行われず、電池の破裂や発火といった事故をまねくおそれがあり、一方、開口部面積が大きいと、目詰まりの心配はなくなるが、内部電極体の構成材料が飛び出すおそれや、内部電極体が内部短絡状態で飛び出した場合に発火や燃焼の起こるおそれがあるが、これらの発生を阻止する条件は明らかではなかった。

【0017】 このため、電池容量に対して不要に大きな圧力解放機構を設けたために電池ケース自体が大型化したり、あるいは細長い円筒形状を有する電池を作製したいにもかかわらず、大きな圧力解放機構を設けるために、電池容量をそのままに、平板型の構造とせざるを得なくなるといった形状的な制限を受けることもしばしばあった。

【0018】 そこで、発明者らは、電極短絡等によって電池内部に発生する大きな圧力を安全に大気圧に解放すべく、より安全で低抵抗な大容量リチウム二次電池の圧力解放機構の構造、作動条件および設置位置について検討し、本発明に到達した。

【0019】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によれば、正極板と負極板とを、多孔性ポリマーからなるセパレータを介して互いに接触しないように摺回してなる内部電極体を電池ケースに収容し、有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、当該内部電極体の摺回軸方向の当該電池ケース両端部のそれぞれに圧力解放機構が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。このようなリチウム二次電池の構成は、柱状の電池ケースを用いた場合に好適に採用されるが、こ

ここで、圧力解放機構は電池ケースの各端部において、1箇所もしくは2箇所以上、好適に設けられる。

【0020】 また、本発明によれば、正極板と負極板とを、多孔性ポリマーからなるセパレータを介して互いに接触しないように摺回してなる内部電極体を電池ケースに収容し、有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、当該正極板と当該負極板の平板面に垂直な当該電池ケース側面に、少なくとも2箇所以上の圧力解放機構が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。ここでは、圧力解放機構は、電池ケース

の少なくとも一対の対向する2側面の各側面に設けられていることが好ましい。

【0021】 ここで、上述した本発明のリチウム二次電池においては、電池容量を C (Ah)とし、圧力解放機構が作動する開口部の総面積を S (cm²)としたときに、 $0.05 \leq S/C \leq 2$ の関係が成り立つように設計されていることが好ましい。また、各圧力解放機構の作動圧力は $2 \sim 10$ kg/cm²であり、設置された圧力解放機構のそれぞれの作動圧力の差は 8 kg/cm²以下であることが好ましい。

【0022】 さらに、本発明によれば、正極板と負極板とを、多孔性ポリマーからなるセパレータを介して互いに接触しないように摺回してなる内部電極体を電池ケースに収容し、有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、当該内部電極体の摺回軸方向に当たる当該電池ケースの一方の端部に少なくとも1箇所以上の圧力解放機構が設けられ、当該圧力解放機構の作動する開口部の総面積を S (cm²)とし、当該リチウム電池の容量を C (Ah)としたときに、 $0.5 \leq S/C \leq 2$ の関係が成り立つことを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0023】 加えて、本発明によれば、正極板と負極板とを、多孔性ポリマーからなるセパレータを介して互いに接触しないように摺回してなる内部電極体を電池ケースに収容し、有機電解液を用いたリチウム二次電池であって、当該正極板と当該負極板の平板面に垂直な当該電池ケースの1側面もしくは互いに対向しない2側面以上の各側面に、少なくとも1箇所以上の圧力解放機構が設けられ、当該圧力解放機構の作動する開口部の総面積を S (cm²)とし、当該リチウム電池の容量を C (Ah)としたときに、 $0.5 \leq S/C \leq 2$ の関係が成り立つことを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0024】 上述した本発明による全てのリチウム二次電池においては、圧力解放機構として、金属格が破裂すること、あるいは金属板に溝部が形成され、その溝部が破裂することで電池の内部圧力を外部圧力に解放する構造のものが好適に設置される。また、こうして使用される金属格または金属板は、正極側に設置される場合はアルミニウムを、負極側に設置される場合は銅またはニッケルを用いることが好ましい。さらに、このような圧力解放機構の開口部面積は、 0.1 cm²以上であることが好ましい。

【0025】 このような本発明のリチウム二次電池の構成条件は、電池容量が 5 Ah以上のものに好適に採用され、電気自動車またはハイブリッド電気自動車用に好適に用いることができる。

【0026】

【発明の実施の形態】 上述の通り、本発明のリチウム二次電池によれば、内部短絡はもちろんのこと、外部短絡等による過放電に起因して電池温度が上昇し、電池の

内部圧力が上昇した場合でも、圧力解放機構が電池容量に見合った適正な形状で適所に配設されているために、電池全体の破裂、爆発が起こらず、優れた安全性を有する。また、圧力解放機構が電流路を兼ねる場合であっても、圧力解放機構が金属材料部材から構成されているために電池の内部抵抗が小さく、充放電特性に優れる。以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

【0027】 本発明のリチウム二次電池の構造は、捲回型と積層型に大別され、捲回型は、図8の斜視図に示したような正極板2と負極板3とを、多孔性ポリマーからなるセパレータ4を介して正極板2と負極板3とが直接に接触しないように捲回した内部電極体1を電池ケースに収容した構造を有する。このような捲回型の場合には、各電極板2・3からのリード線5の数は最低1本あればよく、各電極板2・3からの集電抵抗を小さくしたい場合にもリード線の数を増やすだけで済むために、電池の組み立てが容易である利点がある。

【0028】 内部電極体1を用いた本発明のリチウム二次電池の一実施形態を示す断面図を図1に示す。図8と同様に、正極板60と負極板61とはセパレータ62を介して絶縁され、これらを捲回したものが内部電極体90を構成する。このとき、正極板60と負極板61とは、それぞれ集電のためのリード線との接続が容易となるように、上下位置をずらして捲回される。こうして作製された内部電極体90は、アルミニウム製の筒状電池ケース63に挿入されるが、このとき、電池ケース63の内面は各電極板61・62との直接接点を避けるために、ポリプロピレンシート64によって被膜されている。

【0029】 ここで、正極板60としては、正極活物質であるコバルト酸リチウム(LiCoO_2)やニッケル酸リチウム(LiNiO_2)あるいはマンガン酸リチウム(LiMnO_2)等に導電性を向上させるためのカーボン粉末を混合したものを、アルミニウム箔に塗布したものが好適に用いられる。これらの正極活物質のうち、どの正極活物質を使用するかは、電池の用途、使用条件、コスト等によって決定される。なお、カーボン粉末としてはアセチレンブラックやグラファイト粉末等を用いることができる。

【0030】 また、正極板60を構成するアルミニウム箔および電池ケース63をはじめ、本発明に使用されるアルミニウム部材は、電池の電気化学反応による腐食による電池性能の低下を防止するために、高純度の素材を使用することが好ましい。

【0031】 一方、負極板61としては、負極活物質としてソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や天然黒鉛、高黒鉛化炭素質材料等の炭素質粉末を銅箔に塗布したものが好適に使用される。

ここで負極板61として使用される銅箔、および本発明のリチウム二次電池に使用されるその他の銅製部材もまた、正極に使用されるアルミニウム部材と同様に、電気化学反応による腐食に耐えるために、高純度の材料を使用することが好ましい。

【0032】 なお、負極活物質として使用される前述の炭素質材料が、リチウムイオンを吸着・脱離する性質を有することは言うまでもないが、電池の最初の充電反応時に炭素質材料に吸着された一部のリチウムイオンは、炭素質材料に吸着したまま、それ以降の充放電反応に寄与しなくなる、いわゆるデッドリチウムとなって電池容量の低下を引き起こすことが知られている。したがって、このデッドリチウム量の小さな材料を選択することが好ましい。

【0033】 セパレータ62の材料としては、マイクロポアを有するリチウムイオン透過性のポリエチレンフィルムを、多孔性のリチウムイオン透過性のポリプロピレンフィルムで挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、内部電極体90の温度が上昇した場合に、ポリエチレンフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れてリチウムイオンの移動、すなわち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものであるが、ポリエチレンフィルムをポリエチレンよりも軟化温度の高いポリプロピレンで挟持することによって、セパレータ62と正負電極板60・61との接触・溶着を防止することができる。

【0034】 また、内部電極体90に含浸させ、電池ケース63に充満される電解液としては、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の有機溶媒の単独溶媒もしくは混合溶媒に、電解質としての LiPF_6 や LiClO_4 、 LiBF_4 、リチウムハロゲン化物等を1種類もしくは2種類以上を溶解した非水系有機電解液が好適に用いられる。さらに、こうして作製された電解液をゲル化させて固体化した高分子固体電解質等を用いることもできる。

【0035】 次に、図1の電池上部にあたる負極側の構造について説明する。負極板61とリード線65とは、好ましくは複数箇所において、抵抗溶接または超音波溶接等によって接続される。このように複数箇所から集電を行うことにより、1箇所のみから集電を行った場合と比較して、捲回した負極板61からの集電抵抗を低減することが可能となり、電池出力の向上を図ることが可能となる。

【0036】 また、このような工夫は、電池の大容量化に伴って、電極板が大面积化されるほど、集電抵抗の低減に重要な役割を果たすようになる。なお、リード線65の材質としては、負極板61と同様に、導電性と電解液に対する耐腐食性の良好な銅が好適に用いられる。

【0037】 こうして設けられた各リード線65は、

銅リベット66に集められて電気的に接続され、集電が行われる。この銅リベット66は、銅からなる負極内部端子67に溶接等により接続され、負極内部端子67は、電池ケース63に設けられた絞り加工部91によって、内部電極体90の方向へずれ落ちないようにしている。なお、銅リベット66をネジにすることにより、リード線65を固定してもよい。

【0038】 負極内部端子67上に第一のシールリング69を載置し、第一のシールリング69の上に金属箱70を重ね、さらに、第一のシールリング69と第二のシールリング71によって金属箱70が挟持されるように第二のシールリング71が金属箱70上に重ねられて金属箱70の中央部に放圧孔72が形成される。そして、電池の内部圧力が金属箱70にかかるように、負極内部端子67には、連通孔68が設けられる。

【0039】 この放圧孔72は、電池の内部圧力が上昇したときに破裂して内部圧力を大気圧に解放するものであるが、その作動圧力は、第一および第二のシールリング69・71の孔径と金属箱70の厚みおよび強度により設定される。また、この金属箱70の材料としては電解液との反応性を考慮して、負極材として好適に使用される銅を使用することが好ましいが、ニッケル箱を使用することもできる。

【0040】 第二のシールリング71上には絶縁体板73が配置され、電池ケース63の上端部を折り曲げてかしめ加工することによって負極内部端子67等が電池内に固定される。絶縁体板73には、放圧孔72の金属箱70が破裂した場合の電池の内部圧力を大気圧に解放するために、連通孔74が設けられており、絶縁体板73の材料としては、ペークライト等の硬質絶縁性樹脂が好適に用いられる。なお、第二のシールリング71を用いずに、絶縁体板73に第二のシールリング71の機能をもたせるようにして、金属箱70を第一のシールリング69と絶縁体板73とで挟持してもよい。

【0041】 負極内部端子67と電池ケース63とを絶縁するために熱収縮チューブ75が負極内部端子67と電池ケース63との間に挿入され、また、後述するように電池ケース63は正極側の電流路となるために、電池ケース63上端部の折り曲げ位置に、正極出力端子76が電池ケース63と熱収縮チューブ75との間に挿入されて固定される。また、負極内部端子67を外部に接続するための導通部材77が絶縁体板73の外周の一部に配され、しかも正極出力端子76と接触しないように組み込まれて固定され、電池ケース63の負極側が封止（密閉）される。

【0042】 ここで、熱収縮チューブ75としては、エチレンプロピレングム等のエラストマー樹脂を用いることにより、密着性が良好となり、封止がより完全となるといった効果が得られる。また、正極出力端子76については、アルミニウムや銅といった電極材料と同じ

のが最も取り扱いやすい材料であり、その形状は電池ケース63の封止部に均一に接触するような平板リング状であって、その一部から負荷と接続するためのターミナルが突出した形状のものが好適に使用される。さらに、負極内部端子67から引き出された導通部材77の片端は、負極出力端子78と導通するようにして、絶縁体板73にネジ79等で固定される。

【0043】 次に、図1下側の正極側の構造について説明する。正極板60とリード線80とは、複数箇所において、抵抗溶接または超音波溶接等によって接続される。このように複数箇所から集電を行う理由は、負極板61における集電と同じ理由による。また、リード線80の材質としては、正極板60と同じ材質であるアルミニウムが好適に用いられる。

【0044】 正極板60に取り付けられたこれらリード線80は、アルミニウムリベット81において結線されて集電され、リベット81はアルミニウムからなる正極内部端子板82と溶接によって一体化される。

【0045】 正極内部端子板82は、直接には電池ケース63の内面に接触しないように、絶縁性の熱収縮チューブ83を介して電池ケース63に施されたかしめ加工部84によって位置決めされ、電池底部となるアルミニウム製の電池キャップ85と一部が溶接によって接点Aを形成している。さらに、正極内部端子板82には、連通孔86が設けられており、電池の内部圧力が電池キャップ85に感知されるようになっている。

【0046】 さらに、この電池キャップ85は、電池ケース63の側面に封止材としての溶解ポリプロピレン87を介して、かつ電池ケース63の内面の一部と電気的に接続されるようにして、かしめ加工によって電池ケース63に機械的に圧着されて電池内部が完全に封止される。こうして正極板60から正極出力端子76までの電流路が形成される。

【0047】 なお、電池キャップ85には、放電加工等の方法によってV字型溝88が形成されており、この部分では電池キャップ85の内厚が薄く、機械的強度が弱められている。さらに、正極内部端子板82と電池キャップ85との間に、正極内部端子板82を安定させるために、ポリプロピレンリング89が挿入されているが、正極内部端子板82の形状によっては、省略することも可能である。

【0048】 上述の構造を有する電池の組み立て段階で最後に行われる正負各極部における電池ケース63の封止は、どちらを先に行っても差し支えない。また、電池ケース63が電流路であることから、電池ケース63の外表面を絶縁性プラスチックフィルムで包装する、あるいは電池自体を絶縁容器に収納する等の絶縁処理が施すことが好ましい。

【0049】 次に、上述したリチウム二次電池の圧力解放機構の設置理由および作動態様について説明する。

電極間の短絡による過電流の発生等、何らかの原因によって電池温度が上昇した場合には、電解液の蒸発あるいは分解によるガスが発生する。このとき、内部電極体90(捲回部)を構成する正極板60および負極板61はガスを透過せず、また、内部電極体90は電池ケース63壁に圧接されるようにして、電池ケース63に収容されているために、発生したガスは内部電極体90の捲回軸方向の端部から外部へ放出されようとする。したがって、電池ケース63の端部において直接的にガス圧がかかるようになる。

【0050】 このような状態で、例えば、内部電極体90の捲回面に平行な電池ケース63の内筒側面に圧力解放機構を設けても、電池ケース63と内部電極体90とが密着していてガスが透過し難くなっているため、圧力解放機構には十分なガス圧がかからず、機能しない場合が多い。したがって、圧力解放機構は、ガス圧が直接的にかかる電池ケース63の端部に設けることが好ましい。

【0051】 さらに、電池を大容量化すべく、電池ケース63の両端間の距離を長くするにつれて、内部電極体90の中心部で発生したガスは内部電極体90から外へ放出され難くなる。したがって、圧力解放機構が電池ケースの一端にしか設置されていない場合には、その圧力解放機構が作動していても、もう一方の圧力解放機構が設置されていない電池ケース63端部では、内部電極体90の構成材料による圧力解放機構の目詰まり等が起ると、空間部の圧力が高められたまま減圧が遅れ、この減圧速度が圧力の上昇速度よりも遅い場合に破裂が起こる可能性が高くなる。

【0052】 したがって、本発明においては、このような事故を未然に防ぐために、圧力解放機構は、上述した図1の実施形態に示されるような内部電極体90が捲回型のものであれば、捲回軸方向の電池ケース63の両端部に設けられ、発生したガスをほぼ均等に電池ケース63端部に放出させる電池構造が採られる。このような圧力解放機構の設置理由に基づけば、本発明は電池ケースとして柱状のものをを用いた場合に、特に効果が大

【0053】 図1に示したリチウム二次電池において、出力端子76・78間での短絡、あるいは釘差し試験に類似した内部短絡により急激な過電流放電が起こって電池温度が上昇し、これに伴って電池の内部圧力が上昇した場合には、正極側では電池の内部圧力は電池キャップ85に感知され、接点Aが、電池の内部圧力が接点Aの溶接強度を超えた場合に剥離して、外部回路へ電流が流れていた場合にはその電流が完全に遮断される。

【0054】 続いて、出力端子76・78間の短絡において接点Aが剥離して電流路が遮断されて電池反応の抑制が行われたにもかかわらず電池の内部圧力が上昇した場合、あるいは内部短絡による放電が継続している場

合には、正極側においては電池キャップ85に形成されたV字型溝88の機械的強度よりも大きくなったときに、V字型溝88が破裂して電池の内部圧力が開放され、電池自体の破裂といった事故が未然に防止される。

【0055】 一方、負極側においては、電池の内部圧力の上昇により負極内部端子67に設けられた連通孔68を通じて、電池の内部圧力が金属箔70へ感知され、電池の内部圧力が所定値以上となったときに金属箔70が破裂して、絶縁体板73に設けられた連通孔74を通じて電池の内部圧力が大気圧に解放される。

【0056】 このとき、電池ケース63の両端部には図1に示されるように異なる構造の圧力解放機構が設置されていても、これらが同等の圧力で作動すればよく、また、例えば、図1における正極側の圧力解放機構を負極側にも配設して、両端部に同様の圧力解放機構を配設してもかまわず、その作動圧力は後述する実施例により、2~10kg/cm²に設定することが好ましい。

【0057】 これは、作動圧力が2kg/cm²よりも小さい場合には、通常の使用状態においても電池温度が上昇して電池内圧が大きくなるため、不必要に圧力解放機構が作動して電池が使用不能となることがあり、一方、10kg/cm²よりも大きな圧力では、設置された圧力解放機構の作動よりも先に正負各電極部のかしめ加工部等の圧接部の破損により電池の爆発が起こる可能性が生ずるので好ましくないためである。なお、ここで作動圧力とは電池の内部と外部との圧力差をいう。

【0058】 また、一方の圧力解放機構は作動するが、他方は作動せずに電池が爆発するといった事故を防ぎ、安全性を確保するため、対向する圧力解放機構の作動圧力差を8kg/cm²以下とすることが好ましい。

【0059】 さらに、上述したリチウム二次電池のように両端に圧力解放機構を配設する場合には、その電池容量をC(Ah)とし、圧力解放機構が作動する開口部の総面積をS(cm²)としたときに、 $0.05 \leq S/C \leq 2$ の関係が成り立つように設計することが好ましい。S/Cが0.05よりも小さい場合、すなわち、電池容量に対して圧力解放機構の作動時の開口部面積が小さい場合には、開口部が内部圧力の放圧時に内部電極体を構成する部材等により目詰まりを起こして圧力解放が十分に行われず、電池の破裂や発火といった事故をまねくおそれがあり、好ましくない。

【0060】 一方、S/Cが2よりも大きい場合、すなわち、電池容量に対して圧力解放機構の作動時の開口部面積が大きい場合には、目詰まりの心配はなくなるが、内部電極体の一部や電池構成部品が開口部から飛び出すおそれや、内部電極体の一部が短絡状態で飛び出した場合に電池周辺部の可燃物を発火や燃焼させるおそれがあり、好ましくない。また、電池容量に対して、不要に電池ケースを大型化せざるを得なくなるといった不利な点がある。さらに、電池ケースの端部面積を大きく

ければならないといった形状的な制限が加わり、電池の設置スペースの省スペース化を図るに好ましくない場合が生じ得る。

【0061】 なお、図1のリチウム二次電池においては、電池ケース63の各端部に、各1箇所の圧力解放機構が設けられているが、電池ケース63の各端部に配設される圧力解放機構の数は、2箇所以上であっても構わない。たとえば、図10(a)は、図1における金属箱70の配設の状態を内部電極体90の捲回軸の伸張方向から見た平面図であるが、このような構造に代えて、図10(b)に示すように、2箇所の金属箱42またはそれ以上の数の金属箱42を配設した場合であっても、その開口部面積が上述した $0.05 \leq S/C \leq 2$ の関係を満足する範囲内にあれば、金属箱70を用いた場合と同等の安全性を確保することが可能である。

【0062】 このように複数の圧力解放機構を設けることは、V字型溝88を用いる場合であっても同様である。この場合、図11(a)の平面図に示すように、V字型溝88を1つの円形状にて形成した場合に代えて、図11(b)に示すように、複数のV字型溝43による圧力解放機構を設けて、必要な放圧面積を確保することができるようにしてもよい。

【0063】 ところで、このV字型溝88を用いた圧力解放機構は、電池の端面に形成されているために、外部応力によって破損する危険性がある。図11(a)の場合に限らず、図11(b)の場合であっても、電池を取り扱う際等に、V字型溝88を設けた電池端面を何らかの障害物によつて破損することによって圧力解放機構が破損する可能性があるが、さらに、例えば、図12(a)に示したように、電池端部において、V字型溝88による圧力解放機構の内部に出力端子44を配設した場合には、電池どうしを接続する際に出力端子44に加わる外力によってV字型溝88が割損して圧力解放機構が破損する危険性が大きくなる。

【0064】 そこで、図12(b)に示すように、出力端子44の配設位置とV字型溝88の形成位置を異ならしめることにより、出力端子44に加わる外力によるV字型溝43の破損の危険性を低減することが可能となる。なお、図12(a)に示す構造に代えて、図12(c)、(d)に示すように、V字型溝88・43内に出力端子が配設されないように出力端子44の位置を周辺部へずらすこともまた、V字型溝88・43を用いた圧力解放機構の破損回避に効果がある。

【0065】 さて、上述したように配設する圧力解放機構のそれぞれの開口部面積の設定比について特に制限はないが、上述のように、対向する圧力解放機構の作動圧力差を好ましくは 8 kg/cm^2 以下とし、また、その作動圧力を好ましくは 10 kg/cm^2 以下として、対向する圧力解放機構を確実に作動させ、安全性を確保するためには、圧力解放機構の開口部面積を 0.1 cm

以上とすることが好ましい。

【0066】 以上、捲回型の内部電極体を用いたリチウム二次電池について説明してきた、このような圧力解放機構の設置は、積層型の内部電極体を有するリチウム二次電池にも適用できることはいうまでもない。ここで、積層型の内部電極体7は、図9の斜視図に示すように、正極板8と負極板9とをセパレータ10を介しながら交互に複数積層したもので、一枚当たりの正極板8等の面積は大きくはないが、複数に積層することによって全体の電極面積を大きくすることができる。また、作製される内部電極体7の形状は、各電極板8・9の形状と積層数により、直方体型や円板型あるいは筒型と任意に設計することができる利点がある。但し、各電極板8・9ごとにリード線6が必要となることから、電池内部が複雑化し、電池の組み立て作業性の観点からは捲回型に劣る。なお、このような積層型の内部電極体7を用いる場合には、セパレータ10の代わりに、セパレータ10と電解液の両方の機能を有する有機もしくは無機材料系の固体電解質を用いることも可能である。

【0067】 このような積層型の内部電極体を用いたリチウム二次電池の場合には、電極板の側面、すなわち、内部電極体の積層面の外周方向側面に当たる電池ケースの側面に圧力解放機構が設けられる。これは、捲回型の内部電極体を用いたリチウム二次電池において、圧力解放機構が捲回軸方向の端部、すなわち、電極板の側面に当たる電池ケースの端部に設けられたのと同じ理由による。

【0068】 このとき、一般的に、電池は同容量であるなら体積を小さくすることが好ましく、しかも、電池の直並列接続が容易な構造とすることが好ましいことから、電極板の平板面の中心について対向する側面部分にそれぞれ圧力解放機構および出力端子を設けることが好ましい。例えば、内部電極体が直方体であるならば、直方体電池ケースの対向する一対の2側面の各側面に出力端子および圧力解放機構を併設し、他の一対の側面は電池ケースと接する程度に余分な空間を設けないような実施形態が挙げられる。

【0069】 なお、配設する圧力解放機構については、積層型の内部電極体を用いたリチウム二次電池であっても、上述した捲回型の内部電極体を用いたリチウム二次電池と同様に、その電池容量を $C \text{ (Ah)}$ とし、圧力解放機構が作動する開口部の総面積を $S \text{ (cm}^2\text{)}$ としたときに、 $0.05 \leq S/C \leq 2$ の関係が成り立つように設計することが好ましい。内部電極体の構造が積層型であっても、捲回型の内部電極体の場合と実質的に電池としての作動について異なるところはないからである。

【0070】 以上の説明は、圧力解放機構を2部位、すなわち、捲回型の内部電極体を用いた場合には電池の両端部に、積層型の内部電極体を用いた場合には対向す

る積層側面たる2側面に、それぞれ設けた場合であるが、配設する圧力解放機構の数は、上記配設位置とその形状についての条件を満足する限りにおいて、さらに多くの圧力解放機構を設けてよいことはいうまでもない。但し、多くの圧力解放機構を配設することは、それだけ電池構造が複雑化して部品コストや製造コストを高める結果となるので、電池の安全性を確保することができる必要最小限の形状と配設数に止めることが好ましい。

【0071】 その一方で、圧力解放機構が1部位のみに配設されたリチウム二次電池であっても、前述した小型リチウム二次電池の釘差し試験結果にみられるように、その配設条件を電池容量との関係で適正に定めることによって安全性を確保することが可能である。この場合、電池容量を C (Ah)とし、圧力解放機構が作動する開口部の総面積を S (cm²)としたときに、 $0.5 \leq S/C \leq 2$ の関係が成り立つように設計する。

【0072】 この関係式を満足するリチウム二次電池に用いられる内部電極体は、捲回型、積層型のいずれであってもよいが、圧力解放機構は、捲回型の内部電極体を用いた場合には、内部電極体の捲回軸方向に当たる電池ケースの一方の端部に少なくとも1箇所に配設され、積層型の内部電極体を用いた場合には、電極板の平板面に垂直な電池ケースの1側面もしくは互いに対向しない2側面以上の各側面に、合計で少なくとも1箇所に配設される。

【0073】 この場合に、圧力解放機構が2部位に設けられた場合よりも S/C の下限値が0.5と大きくなっており、このように電池容量に対して圧力解放機構の開口部面積を大きくとることによって、内部圧力の解放が行われ易くなり、その結果、圧力解放機構の配設されない端部への圧力の負荷を小さくすることができ、電池の爆発や発火を防ぐことが可能となる。この条件は、また、圧力解放機構の開口部面積が電池形状を制限する条件でもある。すなわち、電池容量に応じて、 S/C の値により一定の開口部面積を有する圧力解放機構を配設するために必要とされる電池ケース端面や側面の最小面積が定まり、これによって、捲回型の内部電極体であれば電極板の捲回軸方向の長さが定まり、積層型の内部電極体であれば、電極板の平板面の面積が定まる。

【0074】 例えば、圧力解放機構を2部位に設けた容量 C の捲回型の内部電極体を有する電池を作製する場合、必要最小限の開口部面積 S は $0.05C$ であり、しかもこれを両端に分配することができることから、電池ケースに必要な一端の面積は $0.025C$ となる。一方、圧力解放機構を1部位に配設して作製する場合は、必要最小限の開口部面積 S は $0.5C$ となり、この場合には一端の面積がこの $0.5C$ の面積を必要とする。もちろん、電池ケースの一端の面積が圧力解放機構の開口部面積と完全に一致するわけではないが、圧力解放機構を1部位にしか配設しない場合には、圧力解放機構を2

部位に設けた場合のおおよそ20倍の端部面積を必要とすることとなる。ここで、電池容量は同じであるから、圧力解放機構を2部位に配設した場合には、捲回軸方向に長い縦長の円柱型の電池を作製することができ、逆に、一端の面積を大きくして捲回軸方向の長さを短くすることもできるため、形状の設計の自由度が大きいのに対し、圧力解放機構を1部位にしか配設しない場合には、捲回軸方向の長さを短くして捲回数も多くせざるを得なくなり、電池の形状は、厚みが薄く、直径の長い電池とならざるをえなくなる。

【0075】 上述したリチウム二次電池については、図1に示した圧力解放機構の他にも種々の圧力解放機構を適用することができる。図2は、本発明のリチウム二次電池に設置される圧力解放機構の別の実施形態を示す断面図である。電極板(図示せず)とリード線21との接続およびリード線21のリベット22への接続は、図1に示したリチウム二次電池の場合と同様である。

【0076】 内部端子23は、側面壁を有し、底面に連通孔24が設けられた有底円筒型に形成されており、内部端子23の内底部に第一のシールリング25を嵌挿し、第一のシールリング25の上に金属箔26を重ね、さらに、第一のシールリング25と第二のシールリング27によって金属箔26が挟持されて固定されるように、第二のシールリング27が金属箔26上に重ねられる。こうして、金属箔26の中央部に放圧孔28が形成され、電池内部の圧力解放機構として機能する。なお、金属箔26の材質は、正極あるいは負極に適用するかにより、アルミニウム、銅、ニッケルの中から好適に選択される。

【0077】 さらに、第二のシールリング27上に、凸部を有したリング形状を有する出力端子29を重ね、出力端子29を内部端子23の外周壁上部と金属ワイヤ等で上下位置を調整できるように導通接続する。さらに、電池ケース30の上端部を折り曲げてかしめ加工することによって内部端子23およびその内部に嵌挿された部材、出力端子29が電池内に固定される。

【0078】 このとき、内部端子23が電池ケース30と接触しないように、絶縁体である熱収縮チューブ31が内部端子23と電池ケース30との間に挿入される。また、電池ケース30の一端に正負両極の出力端子を設置する場合には、電池ケース30を一方の電極の電流路として、図1の負極側の構造と同様に、電池ケース30上端部の折り曲げ位置に、他方の出力端子が電池ケース30と熱収縮チューブ31との間に挿入して固定すればよい。

【0079】 図3は、本発明のリチウム二次電池に設置される圧力解放機構の別の実施形態を示したものである。他端が内部電極体(図示せず)に接続されたリード線32はリベット33に接合され、リベット33は、端子板34に溶接等により接続される。この端子板34に

は、図1の正極端に使用される電池キャップ85と同様に、破裂溝としてのV字型溝35が形成されており、電池の内部圧力の圧力解放機構として機能する。

【0080】 端子板34上には、ポリプロピレン等からなる絶縁リング36を介して出力端子37が配置され、これらが絶縁性の熱収縮チューブ38を介することで、電池ケース39に接触しないようにして、電池ケース39をかしめ加工する。さらに、端子板34の外側に端子部40を設けて温度ヒューズおよび/または電流ヒューズ41を出力端子37と接合して、内部電極体から出力端子37への電流路を形成する。

【0081】 このような圧力解放機構では、電池の温度上昇あるいは過電流が流れた場合に、まず、温度ヒューズおよび/または電流ヒューズ41が切れて電流を遮断し、さらに電池の内部圧力が上昇した場合には、V字型溝が35破裂して電池の内部圧力を大気圧に解放する。

【0082】 以上、本発明のリチウム二次電池の構成条件および圧力解放機構について説明してきたが、1つの電池の両極部に同一の圧力解放機構を採用してもかまわず、また、異なる構造の圧力解放機構を任意に選択してもよいことはいうまでもない。また、電池の各端部にそれぞれ1つずつの正負各電極の出力端子を設けても構わず、一方、電池の一端に正負両電極を集中して配設しても構わない。

【0083】 こうして作製される本発明のリチウム二次電池の構成条件は、好ましくは、電池容量として5Ah以上の大容量電池に適用され、このような大容量電池は、EVおよびHEV用電池として好適に用いられる。但し、小型電池の構造としても用いることができることはいうまでもない。

【0084】

【実施例】 以下、本発明のリチウム二次電池に適用される圧力解放機構についての実施例1および実施例2、ならびに電池容量と圧力解放機構の開口部面積との関係についての実施例3について説明する。まず、図4は、下記実施例1および2の本発明のリチウム二次電池に適用される圧力解放機構の作動試験（耐圧試験）を行う装置50の説明図であり、試験試料98として、図2に示した圧力解放機構の構造を有するものが示されている。

但し、試験試料98としては、内部電極体および電極端子類を取り除いたものを使用した。

【0085】 電池ケース30に試験試料98固定用の絞り加工部51を形成し、固定治具52を用いて、シリコンゴムプレート等のスペーサ57を介して電池ケース30を試料台55に押し当てながら気密に固定する。試料台55の中央部には圧力導入管59が設けられており、接続管56を介して水圧ポンプ53と接続されている。こうして、水圧ポンプ53を作動させ、電池ケース30内を加圧すると、ある圧力のところで金属箔26が破裂して内圧が大気圧に解放される。この圧力解放前の最大水圧を水圧計54により確認することにより、圧力解放機構の作動圧力を知ることができる。

【0086】 また、試験試料98内に水圧のかかった状態で、試験試料98から水洩れがあった場合には、この水洩れを実際の電池における電解液の液洩れの発生とみなすことができ、本発明のリチウム二次電池の構造における各部の構造強度と圧力解放機構の作動との関係を知ることができる。

【0087】 （実施例1）図4に示すように、試験試料98は、電池ケース30として外径50mmφ、厚さ1mmのアルミニウム管を、第一および第二のシールリング25・27として厚さ2mmのニトリルゴム製リングを、図2における出力端子29の代わりに厚さ1mmのアルミニウム製の押さえリング58を、また、熱収縮チューブ31として厚さ2mmのものをを用い、内部電極体と電極端子類を取り除いて構成されている。また、放圧孔24の直径は5mmφとし、その他に図4には、試験試料98におけるかしめ代等の寸法（単位：mm）を示した。なお、図4においては試験試料98の構造を明確化するため、試験試料98の各部の縮尺率を一定とはしていない。

【0088】 そして、金属箔26として銅箔およびアルミニウム箔（アルミ箔）を用い、シールリング径Cおよび金属箔26の厚みを変えて、試験試料98内部の圧力を上昇させて圧力解放機構の作動圧力、すなわち、金属箔26の破裂圧力を測定した。試験結果を表1および図5に示す。

【0089】

【表1】

試料 番号	材料	金属箔		作動圧力 (kg/cm ²)	シール状態
		厚み (μm)	シール径 (mm)		
1		10	2.5	10.8	シール部溢れ有り
2		10	5	6.3	良好
3		10	10	2.4	良好
4		10	15	1.8	良好
5		10	25	1	良好
6		10	30	0.7	良好
7		30	15	14.5	シール部溢れ有り
8		30	25	7.8	良好
9		30	30	7	良好
10		50	25	12.2	シール部溢れ有り
11		50	30	8.8	良好
12	7A3ニウム	20	5	11.3	シール部溢れ有り
13	7A3ニウム	20	10	5.8	良好
14	7A3ニウム	20	15	4	良好
15	7A3ニウム	20	25	2.5	良好
16	7A3ニウム	20	30	2.2	良好
17	7A3ニウム	50	10	12.8	シール部溢れ有り
18	7A3ニウム	50	15	8.6	良好
19	7A3ニウム	50	25	6.2	良好
20	7A3ニウム	50	30	5.6	良好

(注)シール状態:安全機構が作動した際のシール部の破損や溢れの状態

【0090】表1より、圧力解放機構の作動圧力が10 kg/cm²以上となると、銅箔を用いた場合には、銅箔の厚みが10 μmでシールリング径Cが2.5 mm φ以下、もしくは銅箔の厚みが30 μmでシールリング径Cが15 mm φ以下、あるいは銅箔の厚みが50 μmでシールリング径Cが25 mm φ以下のときに、また、アルミ箔を用いた場合には、アルミ箔の厚みが20 μmでシールリング径Cが5 mm φ以下、もしくはアルミ箔の厚みが50 μmでシールリング径Cが10 mm φ以下のときに、電池端部の電池ケース30をおり曲げてかしめ加工したシール部が変形して水洩れが発生した。その他の条件のときは、圧力解放機構が正常に作動して試料98の内圧が解放され、シール部からの液漏れは観察されなかった。

【0091】この結果より、金属箔26の破裂圧力はシール部の変形と水洩れが発生しない10 kg/cm²以下とすることが好ましく、また、試験試料98の内圧を素早く解放させるためには、シールリング径Cが10 mm以上であることが好ましいと判断された。なお、本試験は、試験試料の外部雰囲気が大気圧の状態で行われているため、この破裂圧力、すなわち圧力解放機構の作動圧力は、電池内部と外部との差圧を意味する。

【0092】このような金属箔26の破裂圧力の設定は、図5に示した金属箔26の厚みと金属箔破裂時のシールリング径Cおよび作動圧力(金属箔の破裂圧力)と*

*の関係より適宜選択することが可能であり、今回の試験に使用した金属箔26の厚み以外のものについても、図5に示される種々の曲線からおおよその破裂圧力を予想することが可能である。なお、実際のリチウム二次電池においては、通常の使用状態や電池の作製時において電池内部の圧力が1.5 kg/cm²程度までは上昇することから、金属箔26の破裂圧力が2 kg/cm²以下とならないように設定することが好ましい。

【0093】(実施例2)図6は、図3に示した圧力解放機構において、内部電極体および電極端子類を取り除いた試験試料99の構成を示すものである。電池ケース39は、図4に示した試験試料98に使用した電池ケース30と同じものである。また、直径Dにて円環状にV字型溝35を形成した厚さ0.5 mmの端子板34上に、厚さ2 mmのニトリルゴム製の絶縁リング36と、厚さ2 mmのアルミニウム押さえリング58とを重ね、これらの外周部を厚さ2 mmの熱収縮チューブ38で包んで、電池ケース39内側にかしめ加工して固定した。こうして作製された試験試料99を用い、実施例1同様にして圧力解放機構の作動圧力、すなわち、V字型溝35の破裂圧力を測定した。試験結果を表2および図7に示す。

【0094】

【表2】

試料 番号	端子板 材料	V字型溝		作動圧力 (kg/cm ²)	シール状態
		溝直径 (mm)	溝部厚さ (mm)		
21	銅	15	0.05	10.5	シール部破れ有り
22	銅	20	0.05	8.0	良好
23	銅	30	0.05	5.4	良好
24	銅	40	0.05	2.2	良好
25	銅	20	0.08	12.2	シール部破れ有り
26	銅	30	0.08	9.8	良好
27	銅	40	0.08	8.4	良好
28	銅	30	0.10	12.0	シール部破れ有り
29	銅	40	0.10	10.0	良好
30	7A3ニッケル	15	0.08	10.5	シール部破れ有り
31	7A3ニッケル	20	0.08	8.3	良好
32	7A3ニッケル	30	0.08	4.2	良好
33	7A3ニッケル	40	0.08	2.3	良好
34	7A3ニッケル	15	0.10	11.4	シール部破れ有り
35	7A3ニッケル	20	0.10	9.0	良好
36	7A3ニッケル	30	0.10	6.5	良好
37	7A3ニッケル	40	0.10	4.5	良好
38	7A3ニッケル	20	0.15	12.0	シール部破れ有り
39	7A3ニッケル	30	0.15	9.5	良好
40	7A3ニッケル	40	0.15	7.0	良好

(注)シール状態:安全機構が作動した際のシール部の破損や破れの状態

【0095】表2より、圧力解放機構の作動圧力が10 kg/cm²以上となると、銅製の端子板34を用いた場合には、V字型溝35の厚みが0.05mmでV字型溝直径Dが15mm以下、もしくはV字型溝35の厚みが0.08mmでV字型溝直径Dが20mm以下、あるいはV字型溝35の厚みが0.10mmでV字型溝直径Dが30mm以下のときに、また、アルミニウム製の端子板34を用いた場合には、V字型溝35の厚みが0.08mmでV字型溝直径Dが10mm以下、もしくはV字型溝35の厚みが0.10mmでV字型溝直径Dが15mm以下、あるいはV字型溝35の厚みが0.15mmでV字型溝直径Dが20mm以下のときに、電池端部の電池ケース39をおり曲げてかしめ加工したシール部が変形して水洩れが発生した。

【0096】本試験結果より、V字型溝35の破裂圧力はシール部の変形と水洩れの発生しない10 kg/cm²以下が好ましく、また、試験試料99の内圧を素早く解放させるためには、V字型溝直径が10mm以上であることが好ましいと判断された。

【0097】このようなV字型溝35の破裂圧力の設定は、図7のV字型溝35の溝厚さとV字型溝直径Dおよび作動圧力との関係より適宜選択することが可能であり、今回の試験で設定した条件以外の条件についても、図7からおおよそそのV字型溝35の破裂圧力を予想することが可能である。なお、前述したように、実際のリチウム二次電池においては、通常の使用状態において電池内部の圧力が1.5 kg/cm²程度までは上昇することから、V字型溝35を用いた場合でも、その破裂圧力が2 kg/cm²以下とならないように設定することが好ましい。

【0098】(実施例3)図1に示した圧力解放機構を電池ケース両端に配設した両端放圧型電池、および図1に示した電池構造において、金属箔を用いた圧力解放*

*機構を電池ケースの一端のみに配設し、他端はV字型溝を形成せずに圧力解放機構を設けない片端放圧型電池を、種々のS/C値にて作製して定電流にて満充電し、釘差し試験を行い、圧力解放機構の作動状態を調べた。

【0099】ここで、正極板は正極活物質としてのマンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)に、導電性を向上させるための炭素粉末(アセチレンブラック)を添加、混合したものをアルミニウム箔に塗布して作製した。また、負極板は、黒鉛粉末を銅箔に塗布することで作製した。正極板と負極板を隔離するセパレータとしては、ポリプロピレン製のマイクロポーラスセパレータを使用し、電解液としてLiPF₆電解質をエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との混合溶液に溶解したものを、電池ケースとしては、厚さ1mmのアルミニウム製の円筒部材を用いた。

【0100】このとき、電池容量が全て25Ahとなるように、必要に応じて円筒長さ(電極板捲回軸方向長さ)と円筒端部面積を調整した。なお、両端放圧型電池の場合には、各端部における圧力解放機構の開口部面積は同じとなるように設定した。試験結果を表3に示す。

【0101】

【表3】

電池タイプ	S/C (cm^2/Ah)	試験結果及び状態
両端開放型	0.01	電池ケース端部破裂、ガス噴出
両端開放型	0.03	電池ケース端部破裂、ガス噴出
両端開放型	0.05	良好
両端開放型	0.1	良好
両端開放型	0.3	良好
両端開放型	1.0	良好
両端開放型	2.0	良好
両端開放型	3.0	(良好)
両端開放型	5.0	(良好)
片端開放型	0.05	電池ケース破裂後、発火
片端開放型	0.3	良好
片端開放型	1.0	良好
片端開放型	2.0	良好
片端開放型	3.0	内部電極体が移動

【0102】 表3の試験結果より、両端開放型電池においては、S/Cの値が0.05より小さいもので、圧力解放機構の開口部に電極材等が詰まり電池ケースが破裂するか、あるいは電池ケースの大きな破裂には至らないが、圧力解放機構の開口部以外の部分に亀裂が生じ、この亀裂からガスが噴出する状況が観察された。一方、S/Cの値が2より大きなものでは、特に圧力解放機構の作動には問題は生じず、内部電極体に釘を差しているために内部電極体の一部が開口部から飛び出すことはなかった。ただし、外部短絡を起こした場合に、同様に内部電極体の一部が開口部から飛び出さない可能性がないとはいえない。また、S/Cを大きくすると電池の円筒型が大きくなり、EV用として自動車に設置する場合には、配置の際のデッドスペースが大きくなるために好ましくない。

【0103】 一方、片端開放型電池では、S/Cの値が0.5より小さい場合には、圧力解放機構が設けられている端部の圧力解放機構以外の部分や、圧力解放機構が設けられていない端部において電池ケースの破裂が生じ、電解液が蒸発して発生したと推測される蒸気および電解液の噴出が観察された。S/Cが2より大きい場合は、両端開放型電池の場合と同様に、圧力解放機構の作動には問題は生じなかったが、内部電極体が開口部側へ少し移動していることが観察された。これは、内部電極体の一部が圧力解放機構の開口部から飛び出す可能性を示唆している。

【0104】

【発明の効果】 上述の通り、本発明によるリチウム二次電池によれば、電池の外部および/または内部短絡といった事故により電池の内部圧力が上昇した場合にも、適正な電池内圧において作動する適切な形状に設定された圧力解放機構が電池ケース端部あるいは電池ケース側面の適切な位置に設けられているため、安全に電池の内部圧力が解放されて、電池が破裂したり、内部電極体の一部が飛び出るといった事故が生ずることがなく、極めて安全性に優れるという効果を奏する。また、電池構造が簡単であるので作製が容易であり製造コストを低く抑えることができる。さらに、電流遮断機構用の部材とし

て金属を使用しているために、電池の内部抵抗を増大させることなく、充放電特性に優れる利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のリチウム二次電池の構造の一実施形態を示す断面図である。

【図2】 本発明のリチウム二次電池に採用される圧力解放機構の一実施形態を示す断面図である。

【図3】 本発明のリチウム二次電池に採用される圧力解放機構の別の実施形態を示す断面図である。

10 【図4】 本発明のリチウム二次電池に採用される圧力解放機構の作動試験試料および装置の構成を示す説明図である。

【図5】 金属箔を用いた圧力解放機構の作動試験の結果を示すグラフである。

【図6】 本発明のリチウム二次電池に採用される別の圧力解放機構の作動試験試料の構成を示す説明図である。

【図7】 V字型溝を用いた圧力解放機構の作動試験の結果を示すグラフである。

20 【図8】 リチウム二次電池に用いられる捲回型の内部電極体の構造の一例を示す斜視図である。

【図9】 リチウム二次電池の積層型内部電極体の構造の一例を示す斜視図である。

【図10】 (a)、(b)ともに、金属箔による圧力解放機構の配設の状態の一実施形態を示す平面図である。

【図11】 (a)、(b)ともに、V字型溝による圧力解放機構の配設の状態の一実施形態を示す平面図である。

30 【図12】 (a)～(d)は、出力端子と圧力解放機構の配設位置の一実施形態を示す平面図である。

【図13】 従来の小型リチウム二次電池の安全機構を示す断面図である。

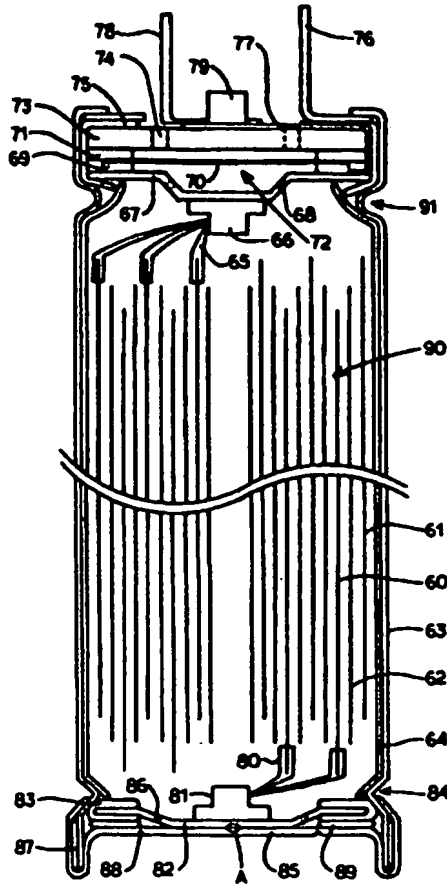
【符号の説明】

1…内部電極体、2…正極板、3…負極板、4…セパレータ、5…リード線、6…リード線、7…内部電極体、8…正極板、9…負極板、10…セパレータ、11…正極リード線、12…連通孔、13…内部端子、14…破裂溝、15…圧力スイッチ板、16…PTC素子、17…出力端子、18…絶縁体、19…電池ケース、21…リード線、22…リベット、23…内部端子、24…連通孔、25…第一のシールリング、26…金属箔、27…第二のシールリング、28…放圧孔、29…出力端子、30…電池ケース、31…熱収縮チューブ、32…リード線、33…リベット、34…端子板、35…V字型溝、36…絶縁リング、37…出力端子、38…熱収縮チューブ、39…電池ケース、40…端子部、41…温度ヒューズおよび/または電流ヒューズ、42…金属箔、43…V字型溝、44…出力端子、50…試験装置、51…絞り加工部、52…固定治具、53…水圧ボ

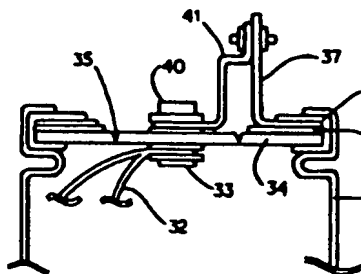
25

ンブ、54…水圧計、55…試料台、56…接続管、57…スペーサ、58…押さえリング、59…圧力導入管、60…正極板、61…負極板、62…セパレータ、63…電池ケース、64…ポリプロピレンシート、65…リード線、66…銅リベット、67…負極内部端子、68…連通孔、69…第一のシールリング、70…金属箱、71…第二のシールリング、72…放圧孔、73…絶縁体板、74…連通孔、75…熱収縮チューブ、76

【図1】



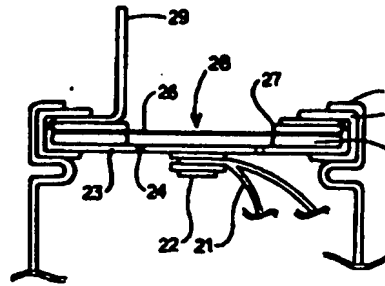
【図3】



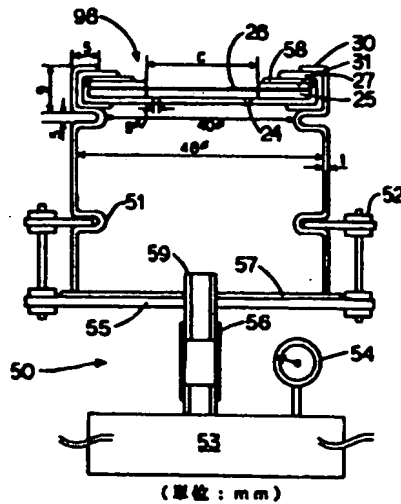
26

…正極出力端子、77…導通部材、78…負極出力端子、79…ネジ、80…リード線、81…リベット、82…正極内部端子板、83…熱収縮チューブ、84…かしめ加工部、85…電池キャップ、86…連通孔、87…溶解ポリプロピレン、88…V字型溝、89…ポリプロピレンリング、90…内部電極体、91…絞り加工部、98…試験試料、99…試験試料、A…接点、B…接点、C…シールリング径、D…V字型溝直径。

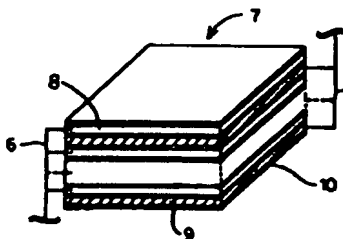
【図2】



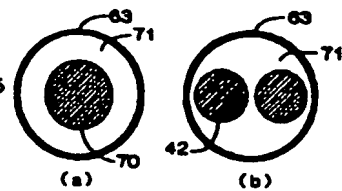
【図4】



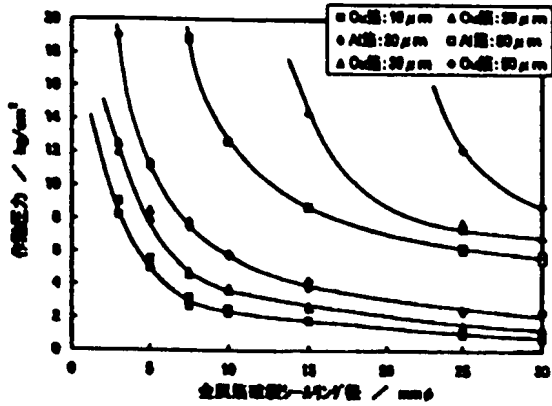
【図9】



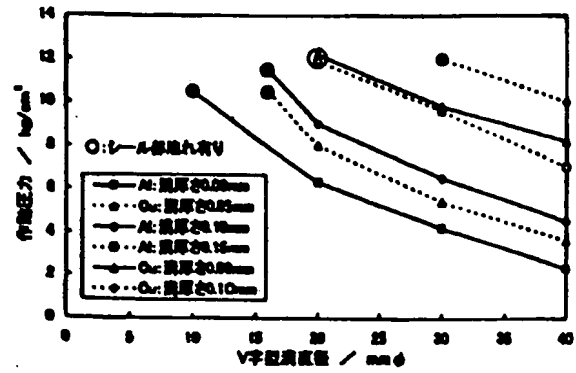
【図10】



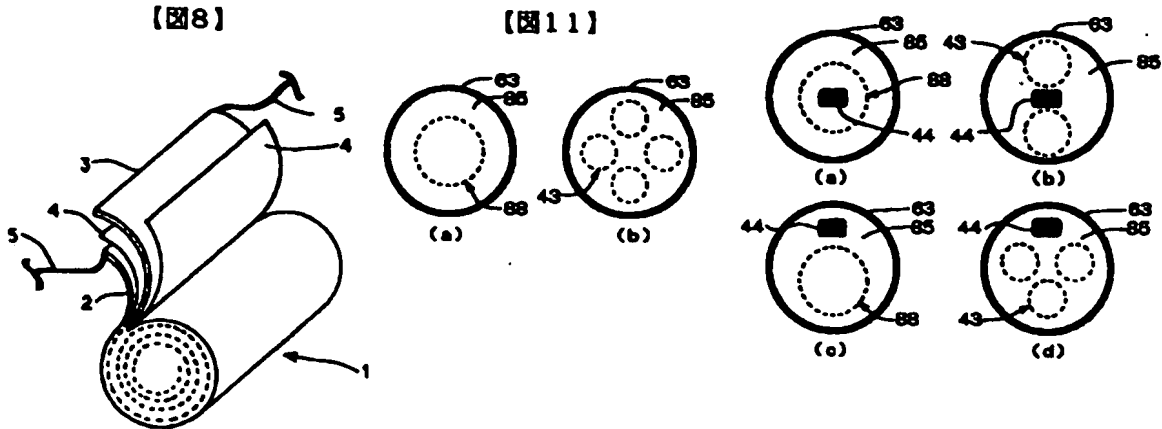
【図5】



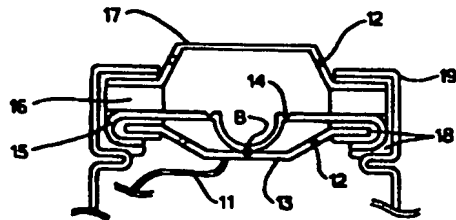
【図7】



【図12】



【図13】



• NOTICES •

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] It is related with the lithium secondary battery which this invention was easy to produce, and whose internal resistance of a cell was [this invention] small, and was excellent in operation safety.

[0002]

[Description of the Prior Art] Utilization attracts attention as a rechargeable battery to which a lithium secondary battery bears the power of electronic equipment, such as a carried type communication equipment with which the miniaturization progressed quickly in recent years, and a note type personal computer, and in which the charge and discharge with a big energy density are small and possible. Furthermore, there is also a rise of an interest to saving-resources-izing and energy saving which made protection of international earth environment the background, the lithium secondary battery is expected also as the dc-battery for motorised for electric vehicles with which the positive commercial-scene introduction is considered in the auto industry, or a deployment means of the power according to a store of power night, and early utilization of the mass lithium secondary battery suitable for such intended use is hurried.

[0003] On the other hand, a lithium secondary battery moves to a negative-electrode active material to a negative-electrode active material through the electrolytic solution by which the lithium ion in a positive active material comes to melt a lithium ion electrolyte at an organic solvent at the time of charge using a carbonaceous material called a hard carbon and a graphite, and is caught, using a lithium transition-metals multiple oxide etc. as a positive active material, and a reverse cell reaction happens at the time of electric discharge.

[0004] although a lithium secondary battery is a rechargeable battery in which charge and discharge are possible, since [thus,] it moreover has the property [a voltage is higher than the conventional manganese cell, and] that an energy density is large – the abnormalities at the time of charge and discharge, for example, an output terminal, – simplistic – cell temperature rises by impression of the reverse connection potential by the misuse of the overdischarge to depend, the boosting charge by failure of a charging equipment or superfluous charge, and an employee etc., and the safe device for preventing the accident

[0005] If a small cell is taken for an example, as shown in drawing 13, an end will be connected with a positive-electrode plate (not shown), and the positive-electrode lead wire 11 will be connected with the internal terminal 13 with which the other end has the run through-hole 12. The internal terminal 13 is electrically connected with the pressure switch plate 15 which has the rupture slot 14 by contact B, and the pressure switch plate 15 is further connected to an output terminal 17 through the PTC element 16. Moreover, when such contact B exfoliates by elevation of the internal pressure of a cell, the internal terminal 13 and the pressure switch plate 15 have the structure isolated by the insulator 18 so that a flow may be lost. In addition, the part number 19 shows the cell case.

[0006] In the cell which has such a safe device, when abnormalities occur in the busy condition of a cell, the temperature rise of the cell [itself] happens to it and the PTC element 16 reaches predetermined temperature, the resistance becomes large abruptly, by a current stopping hardly flowing, a cell reaction is suppressed and elevation of cell temperature is inhibited.

[0007] The current way formed from conductive grain when the molecular structure of a polymer changes above the temperature of a certain specialization, although it is low resistance since what generally mixed conductive grain and the polymer as a PTC this kind of] element 16 here is used and conductive grain forms the current way in the state of a room temperature is cut in pieces, and it becomes the grade near an insulator with high resistance. However, if temperature falls again, it has the property for the current way by conductive grain to be formed and to return to low resistance by a polymer returning to the original structure.

[0008] Although the current was restricted by the PTC element 16, when the internal pressure of a cell rises and it exceeds the welding intensity of contact B of the pressure switch plate 15 and the internal terminal 13, contact B exfoliates, the connection between the internal electrode field and the output terminal 17 is intercepted completely, and a cell reaction stops happening. However, when the internal pressure of a cell rises in spite of it, the rupture slot 14 explodes, and the internal pressure of a cell is opened to atmospheric pressure, namely, it has become the structure in which a pressure release device operates.

[0009] When cell temperature rises by using porous high polymer films, such as polyethylene with the low softening point, for the separator which isolates the positive-electrode plate and negative-electrode plate of the internal electrode field in addition to such various safe devices, the safe device which this separator softens, and the micro pore (minute hole) currently formed in the film is crushed, checks a move of a lithium ion, and suppresses a cell reaction is established.

[0010]

which a couple counters at least.

[0021] Here, when cell capacity is set to C (Ah) in the lithium secondary battery of this invention mentioned above and the gross area of opening to which a pressure release device operates is set to S (cm²), it is desirable to be designed so that $0.05 \leq S / \text{relation of } C \leq 2$ may be realized. Moreover, 2-10kg / of the working pressures of each pressure release device is [cm] 2, and, as for the difference of each working pressure of the installed pressure release device, it is desirable that it is two or less [8kg / cm].

[0022] Furthermore, the internal electrode field which winds and becomes so that a positive-electrode plate and a negative-electrode plate may not be mutually contacted through the separator which consists of a porous polymer according to this invention is held in a cell case. At least one or more pressure release devices are prepared in one edge of the concerned cell case which is a lithium secondary battery using the organic electrolytic solution, and hits the winding shaft orientations of the concerned internal electrode field. When the gross area of opening to which the concerned pressure release device operates is set to S (cm²) and capacity of the concerned lithium cell is set to C (Ah), lithium secondary battery ** characterized by realizing $0.5 \leq S / \text{relation of } C \leq 2$ is offered.

[0023] In addition, the internal electrode field which carries out a laminating and becomes so that a positive-electrode plate and a negative-electrode plate may not be mutually contacted through the separator which consists of a porous polymer according to this invention is held in a cell case. It is a lithium secondary battery using the organic electrolytic solution. on the 1 side face of the concerned cell case perpendicular to the monotonous side of the concerned positive-electrode plate and the concerned negative-electrode plate, or each 2 or more-side face side face which does not counter mutually When at least one or more pressure release devices are established, the gross area of opening to which the concerned pressure release device operates is set to S (cm²) and capacity of the concerned lithium cell is set to C (Ah), lithium secondary battery ** characterized by realizing $0.5 \leq S / \text{relation of } C \leq 2$ is offered.

[0024] In all the lithium secondary batteries by this invention mentioned above, Mizobe is formed in the thing which a metallic foil explodes as a pressure release device, or a metal plate, and the thing of structure which releases the internal pressure of a cell to an external pressure by the Mizobe's exploding is installed suitably. Moreover, when the metallic foil or metal plate used in this way is installed in a positive-electrode side and it installs aluminum in a negative-electrode side, it is desirable to use copper or nickel. Furthermore, as for such opening area of a pressure release device, it is desirable that it is [0.1cm] two or more.

[0025] Cell capacity is adopted suitable for the thing of 5 or more Ahs, and such configuration conditions of the lithium secondary battery of this invention can be used suitable for an electric vehicle or hybrid electric vehicles.

[0026]

[Embodiments of the Invention] Since the pressure release device is arranged in the proper place in the proper configuration where cell capacity was balanced even when according to the lithium secondary battery of this invention the above-mentioned passage it originates in an internal simplistic one, not to mention the overdischarge by the external simplistic grade, cell temperature rises and the internal pressure of a cell rises, rupture of the whole cell and an explosion do not happen but have the outstanding safety. Moreover, even if it is the case where a pressure release device serves as a current way, since the pressure release device consists of a metallic-material member, the internal resistance of a cell is small, and it excels in a charge-and-discharge property. Although explained hereafter, referring to a drawing about the gestalt of operation of this invention, this invention is not limited to these operation gestalt.

[0027] The structure of the lithium secondary battery of this invention is divided roughly into a wound type and a laminating type, and a wound type has the structure which held the internal electrode field 1 which wound the positive-electrode plate 2 which was shown in the perspective diagram of drawing 8, and the negative-electrode plate 3 so that the positive-electrode plate 2 and the negative-electrode plate 3 might not contact directly through the separator 4 which consists of a porous polymer in the cell case. In a such winding type case, the number of the lead wire 5 from each electrode plate 2-3 has an advantage with the easy assembly of a cell, in order for what is necessary just to be to increase the number of lead wire that there should just be a minimum of one to make small current collection resistance from each electrode plate 2-3.

[0028] The cross section showing the 1 operation gestalt of the lithium secondary battery of this invention using the internal electrode field 1 is shown in drawing 1. Like drawing 8, it insulates through a separator 62 and, as for the positive-electrode plate 60 and the negative-electrode plate 61, what wound these constitutes the internal electrode field 90. At this time, a vertical position is shifted and the positive-electrode plate 60 and the negative-electrode plate 61 are wound so that it may become easy respectively) to connect with the lead wire for current collection. In this way, although the produced internal electrode field 90 is inserted in the tubed cell case 63 made from aluminum, in order that the internal surface of parietal bone of the cell case 63 may avoid a direct contact to each electrode plate 61-62 at this time, the coat is carried out with the polypropylene sheet 64.

[0029] Here, what applied to the aluminum foil what mixed the carbon powder for raising conductivity as a positive-electrode plate 60 to a cobalt acid lithium (LiCoO₂), a nickel acid lithium (LiNiO₂) or a manganic acid lithium (LiMn₂O₄) etc. which is a positive active material is used suitably. It is determined by the intended use of a cell, a service condition, the cost, etc. which positive active material is used among these positive active materials. In addition, acetylene black, graphite powder, etc. can be used as carbon powder.

[0030] Moreover, in order to prevent the cell performance degradation by the cauterization by the electrochemical reaction of a cell, as for the aluminum member which begins the aluminum foil and the cell case 63 which constitute the positive-electrode plate 60, and is used for this invention, it is desirable to use the material of a high grade.

[0031] On the other hand, what applied carbonaceous powder, such as an amorphous system carbonaceous material called soft carbon and a hard carbon, and a natural graphite, a high graphitized-carbon material, to copper foil as a negative-electrode active

positive-electrode side at the cell cap 85, the V character type slot 88 explodes, the internal pressure of a cell is opened wide, and the accident of rupture of the cell [itself] is prevented beforehand.

[0055] On the other hand, when the internal pressure of a cell is sensed to a metallic foil 70 and the internal pressure of a cell becomes beyond a predetermined value through the run through-hole 68 prepared in the interior terminal 67 of a negative electrode by elevation of the internal pressure of a cell at the negative-electrode side, a metallic foil 70 explodes, and the internal pressure of a cell is released by atmospheric pressure through the run through-hole 74 prepared in the insulator plate 73.

[0056] Even if the pressure release device of the structure which is different as shown in drawing 1 is installed in the both ends of the cell case 63 at this time That these should just operate by the equivalent pressure, the pressure release device by the side of the positive electrode in drawing 1 may be arranged also in a negative-electrode side, the same pressure release device as both ends may be arranged, and, as for the working pressure, it is desirable to set 2-10kg /as 2 cm according to the example mentioned later.

[0057] A working pressure this rather than 2 cm 2kg /to a parvus case Since cell temperature rises also in the anticipated-use status and cell internal pressure becomes large, A pressure release device may operate superfluously and it may become impossible using a cell. on the other hand, by the pressure bigger [cm] 10kg /than 2 Since possibility that cell bursting will happen before an operation of the installed pressure release device by crash of the pressure-welding sections, such as the caulking section of positive/negative each polar zone, arises, it is because it is not desirable. In addition, a working pressure here means the pressure differential of the interior of a cell, and the exterior.

[0058] Moreover, although one pressure release device operates, in order for another side to prevent the accident in which a cell explodes and to secure safety, without operating, it is desirable [another side] to make the working-pressure difference of the pressure release device which counters or less [8kg //cm] into two.

[0059] Furthermore, when a pressure release device is arranged in ends like the lithium secondary battery mentioned above, the cell capacity is set to C (Ah) and the gross area of opening to which a pressure release device operates is set to S (cm²), it is desirable to design so that $0.05 \leq S / \text{relation of } C \leq 2$ may be realized. The opening area at the time of an operation of a pressure release device starts a blinding to a parvus case, i.e., cell capacity, by the member from which opening constitutes the internal electrode field in a parvus case at the time of pressure discharge of an internal pressure, a pressure release is not fully performed, but the accident of rupture and ignition of a cell is imitated, there is *****, and C is not more desirable than S/0.05.

[0060] On the other hand, there are a possibility that the part and cell component part of the internal electrode field may jump out of opening although the worries about a blinding disappear to cell capacity when the opening area at the time of an operation of a pressure release device is large when C is larger than S/2, and a possibility of igniting and burning the combustible of the cell circumference section when a part of internal electrode field jumps out in the state of the shunt, and it is not desirable. Moreover, there is a disadvantageous point that it cannot but come [large-sized] unnecessarily-izing [a cell case], to cell capacity. Furthermore, the case which is not desirable for geometrical limit [area / edge / of a cell case] of having to be large being applied, and attaining ** space-ization of the installation space of a cell may arise.

[0061] In addition, in the lithium secondary battery of drawing 1, although one pressure release device each is prepared in each edge of the cell case 63, the number of the pressure release devices arranged in each edge of the cell case 63 may be two or more. For example, although drawing 10 (a) is a plan as which the status of arrangement of the metallic foil 70 in drawing 1 was regarded from [of the winding shaft of the internal electrode field 90] the extension As it replaces with such structure and it is shown in drawing 10 (b), even if it is the case where two metallic foils 42 or the metallic foil 42 of the number beyond it is arranged If it is within limits which satisfy $0.05 \leq S$ which the opening area mentioned above / relation of $C \leq 2$, it is possible to secure safety equivalent to the case where a metallic foil 70 is used.

[0062] Thus, it is the same to establish two or more pressure release devices even if it is the case where the V character type slot 88 is used. In this case, the pressure release device by two or more V character type slots 43 is established, and you may enable it to secure a required pressure-discharge area, as it replaces with when the V character type slot 88 is formed in one circle configuration, as shown in the plan of drawing 11 (a), and shown in drawing 11 (b).

[0063] By the way, since the pressure release device using this V character type slot 88 is formed in the end face of a cell, it has the risk of damaging with external stress. Although a pressure release device may damage the cell end face which formed the V character type slot 88 by throwing a certain obstruction in case a cell is dealt with even if it is in the case of not only the case of drawing 11 (a) but the drawing 11 (b) furthermore, as shown in drawing 12 (a), when an output terminal 44 is arranged in the interior of the pressure release device by the V character type slot 88 in a cell edge for example In case cells are connected, the risk of the V character type slot 88 being damaged by cracking, and a pressure release device being damaged by the external force applied to an output terminal 44, becomes large.

[0064] Then, as shown in drawing 12 (b), it is enabled to reduce the danger of a crash of the V character type slot 43 by the external force applied to an output terminal 44 by making the arrangement position of an output terminal 44 differ from the formation position of the V character type slot 88. In addition, it replaces with the structure shown in drawing 12 (a), and as shown in drawing 12 (c) and (d), shifting the position of an output terminal 44 to the circumference section so that an output terminal may not be arranged in V character type slot 88 and 43 also has an effect in crash evasion of the V character type slot 88 and the pressure release device using 43.

[0065] Although there is especially no limit about the setting ratio of each opening area of the pressure release device to arrange as mentioned above, now, as mentioned above Make preferably the working-pressure difference of the pressure release device which counters or less [8kg //cm] into two, and the working pressure is preferably made or less / 10kg //cm] into two. In order

to operate the pressure release device which counters certainly and to secure safety, it is desirable to make opening area of a pressure release device or more [0.1cm] into two.

[0066] As mentioned above, such an installation of a pressure release device explaining the lithium secondary battery using the wound type internal electrode field cannot be overemphasized by that it is applicable also to the lithium secondary battery which has the laminating type internal electrode field. Here, although it is what carried out two or more laminations of the positive-electrode plate 8 and the negative-electrode plate 9 by turns through the separator 10 and the area of the positive-electrode plate 8 per sheet etc. is not large as the laminating type internal electrode field 7 is shown in the perspective diagram of drawing 9, the whole electrode area can be enlarged by carrying out a laminating to a plurality. Moreover, the configuration of the internal electrode field 7 produced has the advantage which can be designed to a rectangular parallelepiped type, a disk type or telescopic, and arbitration with the configuration and the number of laminations of each electrode plate 8-9. However, since lead wire 6 is needed every electrode plate 8-9, the interior of a cell is complicated and it is inferior to a wound type from the viewpoint of the assembly workability of a cell. In addition, when using such laminating type internal electrode field 7, it is also possible to use the solid electrolyte of organic [which has the function of both a separator 10 and the electrolytic solution instead of] or the charge system of non-equipments. [a separator 10]

[0067] In the case of the lithium secondary battery using such laminating type internal electrode field, a pressure release device is established at the side face of the cell case which hits the orientation side face of the side face of an electrode plate, i.e., the laminating side of the internal electrode field, of a periphery. This is based on the same ground as the pressure release device having been prepared in the edge of winding shaft orientations, i.e., the edge of the cell case which hits the side face of an electrode plate, in the lithium secondary battery using the wound type internal electrode field.

[0068] Since it is generally desirable to make a volume small at this time if a cell is this capacity, and it is desirable that the series parallel connection of a cell moreover considers as easy structure, it is desirable to prepare a pressure release device and an output terminal in a part for the lateral portion which counters about the center of the monotonous side of an electrode plate, respectively. For example, if the internal electrode field is a rectangular parallelepiped, an output terminal and a pressure release device will be put side by side on each side face of the 2 side faces of a couple in which a rectangular parallelepiped cell case counters, and the operation gestalt which does not establish excessive space in the grade to which the side face of other couples touches a cell case will be mentioned.

[0069] In addition, even if it was a lithium secondary battery using the laminating type internal electrode field, when it sets the cell capacity to C (Ah) and the gross area of opening to which a pressure release device operates is set to S (cm²) about the pressure release device to arrange like the lithium secondary battery using the wound type internal electrode field mentioned above, it is desirable to design so that $0.05 \leq S / \text{relation of } C \leq 2$ may be realized. It is because there is no place which is substantially different from the case of the wound type internal electrode field about the operation as a cell even if the structure of the internal electrode field is a laminating type.

[0070] Although the above explanation is the case where it prepares at the laminating side face slack 2 side face which counters, respectively when the laminating type internal electrode field is used for the both ends of a cell when two sites, i.e., the wound type internal electrode field, are used for a pressure release device. The number of the pressure release devices to arrange cannot be overemphasized by that much more pressure release devices may be established as long as the conditions about the above-mentioned arrangement position and its configuration are satisfied. However, since the result which cell structure is complicated so much and raises a parts cost and a manufacturing cost is brought, as for arranging many pressure release devices, it is desirable to stop to the configuration and the number of arrangement of the necessary minimum which can secure the safety of a cell.

[0071] On the other hand, even if a pressure release device is the lithium secondary battery arranged only in one site, it is possible to secure safety by defining the arrangement condition proper by the relation with cell capacity so that the pegging test result of the small lithium secondary battery mentioned above may see. In this case, when cell capacity is set to C (Ah) and the gross area of opening to which a pressure release device operates is set to S (cm²), it designs so that $0.5 \leq S / \text{relation of } C \leq 2$ may be realized.

[0072] The internal electrode field used for the lithium secondary battery with which it is satisfied of this relational expression. Although you may be wound type and laminating type any, a pressure release device. When at least one or more places are arranged in one edge of the cell case which hits the winding shaft orientations of the internal electrode field when the wound type internal electrode field is used and the laminating type internal electrode field is used. At least one or more places are arranged in the sum by the 1 side face of a cell case perpendicular to the monotonous side of an electrode plate, or each 2 or more-side face side face which does not counter mutually.

[0073] In this case, by the lower limit of S/C being large with 0.5, and taking a large opening area of a pressure release device to cell capacity in this way rather than the case where a pressure release device is prepared in two sites, a release of an internal pressure becomes is easy to be performed, and the load of the pressure to the edge in which a pressure release device is not arranged can be made small, and, as a result, it is enabled to prevent cell bursting and ignition. This condition is also conditions to which the opening area of a pressure release device restricts a cell configuration again. That is, the minimum area of a cell case end face or the side face needed in order to arrange the pressure release device in which it has a fixed opening area with the value of S/C, according to cell capacity becomes settled, by this, if it is the wound type internal electrode field, the length of the winding shaft orientations of an electrode plate will become settled, and if it is the laminating type internal electrode field, the area of the monotonous side of an electrode plate will become settled.

[0074] For example, when producing the cell which has the winding type internal electrode field of capacity C which prepared

the pressure release device in two sites, opening area S of necessary minimum is $0.05C$, and since this can moreover be distributed to ends, the area of an end required for a cell case serves as $0.025C$. On the other hand, when a pressure release device is arranged in one site and it produces it, opening area S of necessary minimum serves as $0.5C$, and the area of an end needs the area of this $0.5C$ in this case. Of course, although the area of the end of a cell case is not necessarily completely in agreement with the opening area of a pressure release device, when arranging a pressure release device only in one site, when a pressure release device is prepared in two sites, one 20 times the edge area of this will be needed about. Since cell capacity was the same, when a pressure release device is arranged in two sites, here Since a longwise long circular cylinder type cell can be produced to winding shaft orientations, area of an end can be enlarged conversely and the length of winding shaft orientations can also be shortened. When arranging a pressure release device only in one site to the thing with the large degree of freedom of a design of a configuration, the length of winding shaft orientations must be shortened and it cannot but come [many] it to carry out the number of winding, and the configuration of a cell cannot but have thin thickness and cannot but come to become the cell with a long diameter.

[0075] About the lithium secondary battery mentioned above, various pressure release devices are applicable besides the pressure release device shown in drawing 1. Drawing 2 is a cross section showing another operation gestalt of the pressure release device installed in the lithium secondary battery of this invention. The connection between an electrode plate (not shown) and the lead wire 21 and the connection with the rivet 22 of lead wire 21 are the same as that of the case of the lithium secondary battery shown in drawing 1.

[0076] The internal terminal 23 has a side face wall, is formed in the closed-end cylindrical one by which the run through-hole 24 was formed in the base, fits the first seal ring 25 in the inner pars basilaris ossis occipitalis of the internal terminal 23, and piles up a metallic foil 26 on the first seal ring 25, and further, the second seal ring 27 piles it up on a metallic foil 26 so that a metallic foil 26 may be pinched and fixed by the first seal ring 25 and second seal ring 27. In this way, a bursting hole 28 is formed in the center section of a metallic foil 26, and it functions as a pressure release device inside a cell. In addition, the quality of the material of a metallic foil 26 is suitably chosen by whether it applies to a positive electrode or a negative electrode out of aluminum, copper, and nickel.

[0077] Furthermore, flow connection is made so that the output terminal 29 which has a ring configuration with the heights on the second seal ring 27 may be piled up and a vertical position can be adjusted for an output terminal 29 with the peripheral-wall upper part, a metal wire, etc. of the internal terminal 23. Furthermore, the member and the output terminal 29 which were fitted in the internal terminal 23 and its interior are fixed in a cell by bending and caulking the upper-limit section of the cell case 30.

[0078] At this time, the thermal-contraction tube 31 which is an insulator is inserted between the internal terminal 23 and the cell case 30 so that the internal terminal 23 may not contact the cell case 30. Moreover, what is necessary is for the output terminal of another side to insert the cell case 30 in the bending position of the cell case 30 upper-limit section between the cell case 30 and the thermal-contraction tube 31 like the structure by the side of the negative electrode of drawing 1 as a current way of one electrode, and just to fix, in installing the output terminal of positive/negative two poles in the end of the cell case 30.

[0079] Drawing 3 shows another operation gestalt of the pressure release device installed in the lithium secondary battery of this invention. The lead wire 32 by which the other end was connected to the internal electrode field (not shown) is joined to a rivet 33, and a rivet 33 is connected to a terminal assembly 34 by welding etc. Like the cell cap 85 used for the positive-electrode edge of drawing 1, the V character type slot 35 as a rupture slot is formed in this terminal assembly 34, and it functions on it as a pressure release device of the internal pressure of a cell.

[0080] On a terminal assembly 34, an output terminal 37 is arranged through the insulating ring 36 which consists of polypropylene etc., and by these minding the insulating thermal-contraction tube 38, as the cell case 39 is not contacted, the cell case 39 is caulked. Furthermore, a terminal area 40 is formed in the outside of a terminal assembly 34, a thermal fuse and/or the current fuse 41 are joined to an output terminal 37, and the current way to an output terminal 37 is formed from the internal electrode field.

[0081] By such pressure release device, when a thermal fuse and/or the current fuse 41 go out, a current is first intercepted, when the temperature rise or overcurrent of a cell flows, and the internal pressure of a cell rises further, a V character type slot explodes 35 times, and the internal pressure of a cell is released to atmospheric pressure.

[0082] As mentioned above, although the configuration conditions and pressure release device of a lithium secondary battery of this invention have been explained, it cannot be overemphasized that the pressure release device of the structure which may adopt the same pressure release device as the two-poles section of one cell, and is different may be chosen arbitrarily. Moreover, the output terminal per positive/negative each electrode may be prepared in each edge of a cell, respectively, and, on the other hand, positive/negative two electrodes may be concentrated and arranged in the end of a cell.

[0083] In this way, the configuration conditions of the lithium secondary battery of this invention produced are preferably applied to the mass cell of 5 or more Ahs as cell capacity, and such a mass cell is suitably used as a cell for EV and HEV. However, it cannot be overemphasized that it can use also as structure of a small cell.

[0084]

[Example] Hereafter, the example 1 about the pressure release device applied to the lithium secondary battery of this invention, the example 2, and the example 3 about the relation between cell capacity and the opening area of a pressure release device are explained. First, drawing 4 is explanatory drawing of the equipment 50 which performs the operational test (compressive test) of the pressure release device applied to the lithium secondary battery of this invention of the following examples 1 and 2, and what has the structure of the pressure release device shown in drawing 2 as a test sample 98 is shown. However, as a test sample 98, what removed the internal electrode field and electrode terminals was used.

[0085] The spinning section 51 for test sample 98 fixation is formed in the cell case 30, the cell case 30 is pushed on the sample base 55 through the spacers 57, such as a silicone rubber plate, using a fixture 52, and it fixes airtightly with reliance. The pressure introduction spool 59 is formed in the center section of the sample base 55, and it connects with the hydraulic pump 53 through the communication trunk 56. In this way, if a hydraulic pump 53 is operated and the inside of the cell case 30 is pressurized, a metallic foil 26 will explode in the place of a certain pressure, and internal pressure will be released by atmospheric pressure. The working pressure of a pressure release device can be known by checking the maximum water pressure before this pressure release with a water-pressure gauge 54.

[0086] Moreover, where water pressure is poured in a test sample 98, when there is a water leak from a test sample 98, it can consider that this water leak is occurrence of the electrolytic solution in an actual cell of a liquid leak, and the relation between the structure intensity of each part in the structure of the lithium secondary battery of this invention and an operation of a pressure release device can be known.

[0087] As shown in view 4, (Example 1) A test sample 98 As a cell case 30, outer-diameter 50mmphi and an aluminium pipe with a thickness of 1mm As the first and second seal ring 25-27, the ring made from a nitrile rubber with a thickness of 2mm Again, using a thing with a thickness of 2mm as a thermal-contraction tube 31, the internal electrode field and electrode terminals are removed instead of the output terminal 29 in drawing 2, and it constitutes the ferrule 58 with a thickness of 1mm made from aluminum. Moreover, the diameter of a bursting hole 24 was set to 5mmphi, in addition closed in the test sample 98 in drawing 4, and showed dimensions (unit:mm), such as **. In addition, in order to clarify the structure of a test sample 98 in drawing 4, the representative fraction of each part of a test sample 98 is not considered as regularity.

[0088] And the thickness of diameter C of a seal ring and the metallic foil 26 was changed, the pressure of the test sample 98 interior was raised, using copper foil and an aluminum foil (aluminum foil) as a metallic foil 26, and the working pressure of a pressure release device, i.e., the bursting pressure of a metallic foil 26, was measured. A test result is shown in Table 1 and the drawing 5.

[0089]

[Table 1]

試料 番号	材料	厚み (mm)	シール径 (mm)	作動圧力 (kg/cm ²)	シール状態
1		10	2.5	10.8	シール破壊あり
2		10	5	5.3	良好
3		10	10	2.4	良好
4		10	15	1.8	良好
5		10	25	1	良好
6		10	30	0.7	良好
7		20	15	14.5	シール破壊あり
8		20	25	7.8	良好
9		20	30	7	良好
10		50	25	12.2	シール破壊あり
11		50	30	8.8	良好
12	7A3-2A	20	5	11.3	シール破壊あり
13	7A3-2A	20	10	5.8	良好
14	7A3-2A	20	15	4	良好
15	7A3-2A	20	25	2.5	良好
16	7A3-2A	20	30	2.2	良好
17	7A3-2A	50	10	12.8	シール破壊あり
18	7A3-2A	50	15	8.8	良好
19	7A3-2A	50	25	5.2	良好
20	7A3-2A	50	30	3.8	良好

(注)シール状態:安全機構が作動した際のシール部の破壊や洩れの状態

[0090] When the working pressure of a pressure release device became two or more [10kg //cm] and copper foil is used from Table 1 Diameter C of a seal ring by 10 micrometers below 2.5mmphi, by 30 micrometers, below 15mmphi, when the diameter of seal-ring C is below 25mmphi, diameter C of a seal ring by 50 micrometers, [the thickness of copper foil] [the thickness of copper foil] [the thickness of copper foil] When aluminum foil is used, moreover, by 20 micrometers, below 5mmphi, by 50 micrometers, when diameter C of a seal ring is below 10mmphi, diameter C of a seal ring [the thickness of aluminum foil] [the thickness of aluminum foil] The seal section which got down, and bent and caulked the cell case 30 of a cell edge deformed, and the water leak occurred. At the time of other conditions, the pressure release device operated normally, the internal pressure of a sample 98 was released, and the liquid spill from the seal section was not observed.

[0091] It was judged that it is desirable to carry out to two or less [which deformation of the seal section and a water leak do not generate / 10kg //cm], and it was more desirable than this result that diameter C of a seal ring is 10mm or more in order for the bursting pressure of a metallic foil 26 to make the internal pressure of a test sample 98 release quickly. In addition, since, as for the exam, the external ambient atmosphere of a test sample is performed in the state of atmospheric pressure, this bursting pressure, i.e., the working pressure of a pressure release device, means the differential pressure of the interior of a cell, and the exterior.

[0092] Such a setup of the bursting pressure of a metallic foil 26 can be suitably chosen from the relation between the thickness of the metallic foil 26 shown in drawing 5, diameter C of a seal ring at the time of metallic foil rupture, and a working pressure (bursting pressure of a metallic foil), and can expect a near bursting pressure from the various curves shown in drawing 5 also about things other than the thickness of the metallic foil 26 used for this examination. in addition, in an actual lithium secondary battery, since it is alike, it sets at the time of production of the anticipated-use status or a cell and the pressure inside a cell rises about [1.5kg //cm] to two, it is desirable to set up so that the bursting pressure of a metallic foil 26 may not become two or less /

2kg //cm]

[0093] (Example 2) View 6 shows the configuration of the test sample 99 which removed the internal electrode field and electrode terminals in the pressure release device shown in drawing 3. The cell case 39 is the same as the cell case 30 used for the test sample 98 shown in drawing 4. Moreover, on the terminal assembly 34 with a thickness [which formed the V character type slot 35 in a circle at diameter D] of 0.5mm, the insulating ring 36 with a thickness of 2mm made from a nitrile rubber and the aluminum ferrule 58 with a thickness of 2mm were piled up, and the periphery section of these was wrapped in the thermal-contraction tube 38 with a thickness of 2mm, and the cell case 39 inside was caulked and it fixed. In this way, the working pressure of a pressure release device, i.e., the bursting pressure of the V character type slot 35, was measured like the example 1 using the produced test sample 99. A test result is shown in Table 2 and the drawing 7.

[0094]

[Table 2]

試料番号	端子板材料	V字型溝溝底径 (mm)	V字型溝溝口径 (mm)	作動圧力 (kg/cm ²)	シール状態
21	銅	15	0.05	10.5	シール部破れ有り
22	銅	20	0.05	8.0	良好
23	銅	20	0.05	3.4	良好
24	銅	40	0.05	2.3	良好
25	銅	20	0.05	12.3	シール部破れ有り
26	銅	20	0.05	6.8	良好
27	銅	40	0.05	8.4	良好
28	銅	20	0.10	12.0	シール部破れ有り
29	銅	40	0.10	10.0	良好
30	Zn=Zn	15	0.05	10.5	シール部破れ有り
31	Zn=Zn	20	0.05	6.5	良好
32	Zn=Zn	20	0.05	4.5	良好
33	Zn=Zn	40	0.05	2.3	良好
34	Zn=Zn	15	0.10	11.4	シール部破れ有り
35	Zn=Zn	20	0.10	8.0	良好
36	Zn=Zn	20	0.10	6.5	良好
37	Zn=Zn	40	0.10	4.8	良好
38	Zn=Zn	20	0.15	12.0	シール部破れ有り
39	Zn=Zn	20	0.15	8.5	良好
40	Zn=Zn	40	0.15	7.0	良好

(注)シール状態:安全装置が作動した際のシール部の破損や漏れの状況

[0095] When the working pressure of a pressure release device became two or more [10kg //cm] and the copper terminal assembly 34 is used from Table 2 V character type slot diameter D by 0.05mm 15mm or less, [the thickness of the V character type slot 35] Or by 0.08mm, by 0.10mm, when V character type slot diameter D is 30mm or less, V character type slot diameter D [the thickness of the V character type slot 35] [the thickness of 20mm or less or the V character type slot 35] moreover, when the terminal assembly 34 made from aluminum is used V character type slot diameter D by 0.08mm 10mm or less, [the thickness of the V character type slot 35] Or the seal section which it got down from the cell case 39 of a cell edge when V character type slot diameter D was 20mm or less, V character type slot diameter D bent by 0.15mm, and the thickness of the V character type slot 35 caulked [the thickness of 15mm or less or the V character type slot 35] by 0.10mm deformed, and the water leak occurred.

[0096] It was judged that two or less [which deformation of the seal section and a water leak do not generate / 10kg //cm] are desirable, and it was more desirable than an exam result that a V character type slot diameter is 10mm or more in order for the bursting pressure of the V character type slot 35 to make the internal pressure of a test sample 99 release quickly.

[0097] Such a setup of the bursting pressure of the V character type slot 35 can be suitably chosen from the relation between the slot thickness of the V character type slot 35 of drawing 7, V character type slot diameter D, and a working pressure, and can expect the bursting pressure of the near V character type slot 35 from drawing 7 also about conditions other than the condition set up by this examination. In addition, even when the V character type slot 35 is used in an actual lithium secondary battery since the pressure inside a cell rose about [1.5kg //cm] to two in the anticipated-use status as mentioned above, it is desirable to set up so that the bursting pressure may not become two or less / 2kg //cm].

[0098] In the cell structure which showed the pressure release device shown in view 1 in the ends pressure-discharge type cell arranged in cell case ends, and the drawing 1 (Example 3) The pressure release device using the metallic foil was arranged only in the end of a cell case, and the other end produced the one end pressure-discharge type cell which does not establish a pressure release device, without forming a V character type slot in various S/C values, it carried out the full charge in the constant current, it performed the pegging test, and investigated the operating state of a pressure release device.

[0099] Here, the positive-electrode plate applied and produced what added the carbon-powder end (acetylene black) for raising conductivity, and was mixed at the aluminum foil to the manganic acid lithium (LiMn2O4) as a positive active material. Moreover, the negative-electrode plate produced the graphite powder by applying to copper foil. As a separator which isolates a positive-electrode plate and a negative-electrode plate, the micro porous separator made from polypropylene was used, and the body material with a thickness of 1mm made from aluminum was used as a cell case using what melted LiPF6 electrolyte in the mixed solution of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) as electrolytic solution.

[0100] At this time, a cylinder length (electrode plate winding shaft-orientations length) and cylinder edge area were adjusted if needed so that all cell capacity might serve as 25Ahs. In addition, in the case of the ends pressure-discharge type cell, the opening area of the pressure release device in each edge was set up so that it might become the same. A test result is shown in Table 3.

[0101]

[Table 3]

電圧タイプ	S/C (cm ² /Ah)	試験結果及び状態
両端開放型	0.01	電池ケース破損、ガス噴出
両端開放型	0.03	電池ケース破損、ガス噴出
両端開放型	0.05	良好
両端開放型	0.1	良好
両端開放型	0.5	良好
両端開放型	1.0	良好
両端開放型	2.0	良好
両端開放型	3.0	(良好)
両端開放型	5.0	(良好)
片端開放型	0.05	電池ケース破損、着火
片端開放型	0.3	良好
片端開放型	1.0	良好
片端開放型	2.0	良好
片端開放型	3.0	内部電極が移動

[0102] From the test result of Table 3, in the ends pressure-discharge type cell, although the value of S/C was a parvus thing from 0.05, and electrode material etc. was got blocked in opening of a pressure release device, and the cell case exploded or it did not result in big rupture of a cell case, a crack arises into fractions other than opening of a pressure release device, and the status which gas spouts from this crack was observed. On the other hand, in what has the value of S/C bigger than 2, since especially a problem was not produced in an operation of a pressure release device but the nail was put to the internal electrode field, a part of internal electrode field did not jump out of opening. However, when the external shunt is caused, similarly a part of internal electrode field cannot say that it will jump out of opening. Moreover, if S/C is enlarged, when cylindrical [of a cell] will become large and will lay in an automobile as an object for EV, since the dead space in the case of arrangement becomes large, it is not desirable.

[0103] On the other hand, by the one end pressure-discharge type cell, jet of the steam and the electrolytic solution which are conjectured that rupture of a cell case arose in the edge in which the fraction and pressure release device except the pressure release device of the edge where the pressure release device is prepared in the parvus case are not prepared by 0.5, the electrolytic solution evaporated, and the value of S/C occurred was observed. When C was larger than S/2, it was observed that the internal electrode field is moving to the opening side for a while like the case of an ends release type cell although the problem was not produced in an operation of a pressure release device. This has suggested possibility that a part of internal electrode field will jump out of opening of a pressure release device.

[0104]

[Effect of the Invention] When the internal pressure of a cell rises according to the accident of the exterior and/or the internal simplistic one of a cell according to the lithium secondary battery according to this invention an above-mentioned passage Since the pressure release device set as the suitable configuration which operates in proper cell internal pressure is prepared in the suitable position of a cell case edge or the cell case side face, The internal pressure of a cell is released safely, the accident in which a cell explodes or a part of internal electrode field jumps out does not arise, and the effect of excelling in safety extremely is done so. Moreover, since cell structure is easy, production is easy and can hold down a manufacturing cost low. Furthermore, it has the advantage which is excellent in a charge-and-discharge property, without increasing the internal resistance of a cell, since the metal is used as a member for current breaker styles.

[Translation done.]